



TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Materiaali- ja kalliotekniikan osasto

Teemu Ruotsalainen

**NANOHUOKOISTEN MATERIAALIEN VALMISTAMINEN
HIERARKKISESTI JÄRJESTÄYTYNEIDEN
KAMPAMALLISTEN SUPRAMOLEKYYLIEN AVULLA**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten.


Espoossa 25.04.2002

Valvoja:


Prof. Jukka Seppälä

Teknillinen korkeakoulu
Materiaali- ja kalliotekniikan
osaston kirjasto
PL 6200 (Vuorimiehentie 2)
02015 TTK

Ohjaajat:


DI Sami Valkama


DI Harri Kosonen

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Teknillisen korkeakoulun Teknillisen fysiikan ja matematiikan osastolla Optiikan ja molekyylimateriaalien laboratorioon kuuluvassa Polymeerifysiikan työryhmässä kesäkuun 2001 ja maaliskuun 2002 välisenä aikana.

Ensiksi haluaisin kiittää innovatiivista professori Olli Ikkalaa diplomityöpaikasta sekä arvokkaista neuvoista diplomityötäni koskien.

Teknillisen korkeakoulun Kemian tekniikan osaston ja Polymeeriteknologian laboratorion johtajana toimivaa professori Jukka Seppälää kiitän diplomityön valvonnasta.

Kiitokset DI Sami Valkamalle, DI Harri Kososelle ja FT Riikka Mäki-Ontolle ohjauksesta, neuvoista sekä kommentteista diplomityöni aikana. Mari Tiitua haluan kiittää läpivalaisuelektronimikroskopian asiantuntemuksesta. Lisäksi haluan kiittää dynaamista polymeerifysiikan työryhmää miellyttävästä työilmapiiristä.

Kiitokset FT Mika Torkkelille Helsingin yliopistoon, röntgensäteilyn pienkulmasirontaan liittyvistä mittauksista ja neuvoista sekä Janne Ruokolaiselle Kalifornian yliopistoon läpäisyelektronimikroskopia-mittauksista.

Kiitän vanhempiani Kauko ja Pirkko Ruotsalaista rahallisesta sekä henkisestä tuesta opiskelujeni aikana. Veljelleni Sami Ruotsalaiselle sekä hänen vaimolleen Aija Helanderille Luxemburgiin lähetän kiitokset kannustuksesta sekä tuesta.

Lopuksi haluan kiittää kotipuoleni kavereita sekä koritonnttu yhteisöä hauskaista ja viihdyttävästä seurasta sekä terveestä ilmapiiristä, josta olen vuosien varrella saanut nauttia.

Espoossa 25. huhtikuuta 2002


Teemu Ruotsalainen

Tekijä Teemu Ruotsalainen	Päiväys 25.04.2002 Sivumäärä 91 (+8)
Työn nimi Nanohuokoisten materiaalien valmistaminen hierarkkisesti järjestäytyneiden kampamallisten supramolekyylien avulla	
Professuuri Polymeeriteknologia	Koodi Kem-100
Työn valvoja Professori Jukka Seppälä	
Työn ohjaaja DI Sami Valkama, DI Harri Kosonen	
<p>Työn tarkoituksena oli valmistaa nanohuokoisia polymeerimateriaaleja hyödyntäen koordinaatiosidoksia, itseorganisointumista ja selektiivistä liuotusta, sekä yleistämällä Mäki-Ontto <i>et al.</i> aikaisemmin osoittaman vetysidoksiin perustuvan nanohuokoisten materiaalien valmistusreitin koordinaatiosidoksiin.</p> <p>Itseorganisointuvat supramolekyylit valmistettiin kompleksoimalla PS-lohko-P4VP lohkokopolymeerien P4VP-lohkot $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ amfifiileillä. Oksastus tapahtui koordinaatiosidoksien avulla jolloin aikaansaatiiin supramolekyylit (PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x) $x = 0,3, 0,4, 0,6$ ja $0,8$.</p> <p>Koordinoituminen todettiin Fourier-infrapunaspektroskopisesti amfifiilien P4VP:iin aiheuttamien $n. 20 \text{ cm}^{-1}$ sinisiirtyneiden $\text{N}=\text{C}$ -venytysten avulla.</p> <p>Näytteiden morfologiat selvitettiin röntgensäteilyn pienkulmasironnalla (SAXS) sekä kompleksoitumiaasteella $x = 0,8$ myös läpäisyelektronimikroskopialla. PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,8} muodostaa lamellaarisia rakenteita. Myös PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,6} muodostanee lamellirakenteita, mutta tapausten $x = 0,4$ ja $0,3$ morfologioiden tunnistamiseen SAXS ei antanut riittävää informaatiota. PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x $x = 0,3, 0,4, 0,6$ ja $0,8$ kompositioiden suurten jaksollisten rakenteiden pituudet kasvoivat kompleksoitumisasteen kasvaessa, ja ne olivat 140 Å, 150 Å, 230 Å ja 330 Å.</p> <p>Kompositioilla $x = 0,8$ ja $0,6$ havaittiin myös pieni P4VP-lohkojen ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ amfifiilien muodostama $30\text{-}35 \text{ Å}$ rakenne, joka lienee lamellaarinen. Näin ollen nämä kompositiot näyttävät muodostavan hierarkkisia rakenteita.</p> <p>Amfifiilin $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ selektiivinen liuotus onnistui tapauksissa $x = 0,8$ ja $0,6$ lähes täydellisesti, kun taas kompleksien $0,4$ ja $0,3$ vähemmän järjestyneet rakenteet estivät amfifiilien liukenemisen. Tämä todettiin Fourier-infrapunaspektroskopisesti seuraamalla sinisiirtymän palautumaa. Lisäksi amfifiilien hyvä liukeneminen kompositioilla $x = 0,8$ ja $0,6$ havaittiin röntgensäteilyn pienkulmasironnassa pienten rakenteiden intensiteettimaksimien häviämisenä.</p> <p>Röntgensäteilyn pienkulmasironnalla havaittiin myös, että selektiivinen liuotus ei vaikuttanut PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x kompleksien rakenteellisten periodien pituuksiin.</p> <p>Tämän työn tulosten perusteella on lähetetty käsikirjoitus lehteen Macromolecules.</p>	

Author Teemu Ruotsalainen	Date 25.04.2002 <hr/> Pages 91 (+8)
Title of thesis Preparation of nanoporous materials with hierarchically organized comb-shaped supramolecules	
Chair Polymer Technology	Chair Code Kem-100
Supervisor Professor Jukka Seppälä	
Instructor M. Sc. Sami Valkama, M. Sc. Harri Kosonen	
<p>The aim of this work was to demonstrate nanoporous block copolymer materials, by means of coordinated comb-shaped polymeric supramolecules, self-organization and by extraction the side chains with selective solvent, generalizing the previously shown route by Mäki-Ontto <i>et al.</i> to produce nanoporous materials based on hydrogen bonding.</p> <p>Self-organizing supramolecules were prepared by complexing the P4VP-blocks of PS-<i>block</i>-P4VP block copolymers with Zn(DBS)₂ amphiphiles. The complexation took place via coordination to lead supramolecules (PS-<i>block</i>-P4VP(Zn(DBS)₂)_x) with $x = 0.3, 0.4, 0.6$ and 0.8.</p> <p>Coordinating was verified using Fourier transform infrared spectroscopy by observing the ca. 20 cm⁻¹ blue shift in the N=C -stretching of P4VP's, upon coordination.</p> <p>Morphologies were identified with small angle X-ray scattering (SAXS) and for $x = 0.8$, transmission electron microscopy. PS-<i>block</i>-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0.8} was observed to form lamellar structures. Also, PS-<i>block</i>-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0.6} seems to be lamellar. The morphologies for $x = 0.3$ and 0.4 could not be determined based on SAXS. The long periods of PS-<i>block</i>-P4VP(Zn(DBS)₂)_x for $x = 0.3, 0.4, 0.6$ and 0.8 complexes increased as a function of complexation and they were 140 Å, 150 Å, 230 Å and 330 Å respectively.</p> <p>At compositions of $x = 0.8$ and 0.6, a small structure with the periodicity 30-35 Å formed by probably alternating nanoscale lamellae of P4VP's and Zn(DBS)₂. Therefore, it is fact that these compositions are capable to achieving hierarchical nanostructures.</p> <p>Selective solvation of well self-organized $x = 0.8$ and 0.6 compositions was successful, whereas the less ideal structures of compositions $x = 0.4$ and 0.3 hindered removal of amphiphiles. This was established Fourier transform infrared spectroscopically by observing the retrace of the blue shift. In addition, the disappearance of intensity maximums of the smaller structures in the small angle X-ray scattering, indicated efficient extraction of amphiphiles in 0.8 and 0.6 compositions.</p> <p>It was also observed by small angle X-ray scattering, that selective dissolution did not effected the periodical structures of the PS-<i>block</i>-P4VP(Zn(DBS)₂)_x complexes.</p> <p>Based on these results, a manuscript has been submitted to Macromolecules.</p>	

Sisällysluettelo

Esipuhe.....	II
DIPLOMITYÖN TIIVISTELMÄ.....	IV
ABSTRACT OF MASTER'S THESIS.....	V
Sisällysluettelo	VI
Luettelo tekstissä käytetyistä lyhenteistä ja symboleista.....	IX
1 Johdanto.....	1
I KIRJALLISUUSOSA.....	3
2 Taustaa polymeereistä.....	3
2.1 Polymeerien konformaatiot.....	4
2.2 Polymeerien faasikäyttäytyminen	7
2.2.1 Polymeeriliuokset.....	7
2.2.2 Polymeeriseokset.....	10
2.2.3 Lohkokopolymeeriseokset	13
3 Koordinaatiosidoksista	20
3.1 Johdanto	20
3.2 Koordinaatiosidoksen muodostuminen.....	21
3.2.1 Efektiivisen atominumeron teoria	22
3.2.2 18 valenssielektronin sääntö.....	22
3.2.3 Koordinaatiokompleksin geometria.....	27
3.2.4 Koordinaatiosidoksen stabiilisuus	28
3.3 Koordinaatioyhdisteiden sovelluksia	32
3.4 Sinkki koordinaatioyhdisteissä.....	34
3.5 Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti	37
4 Supramolekulaarinen kemia ja itseorganisoituminen.....	39

4.1	Itsejärjestäytyminen ja itseorganisoituminen supramolekulaarisessa kemiassa	41
4.1.1	<i>Itsejärjestäytyminen</i>	42
4.1.2	<i>Itseorganisoituminen</i>	44
5	Nanohuokoisten materiaalien valmistustapoja	48
5.1	Urasyövytys	49
5.2	Kaksilohkokopolymeerien degradointi ja selektiivinen syövytys	50
5.3	Supramolekyyliaggregaattien polymerointi	50
5.4	Supramolekyylien itseorganisoituminen	51
6	Karakterisointimenetelmät	53
6.1	Fourier-infrapunaspektroskopia	53
6.2	Röntgensäteilyn pienkulmasironta	54
6.3	Läpäisyelektronimikroskopia	57
II	KOKEELLINEN OSA	60
7	Tavoitteet	60
8	Menetelmät	61
8.1	Fourier-infrapunaspektroskopia	61
8.2	Röntgensäteilyn pienkulmasironta	61
8.3	Läpäisyelektronimikroskopia	62
9	Materiaalit	63
9.1	Polystyreeni- <i>lohko</i> -poly-4-vinyylipyridiini	63
9.2	Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti	63
9.3	Liuottimet	65
9.3.1	<i>Kloroformi</i>	65
9.3.2	<i>Metanoli</i>	65
10	Näytteiden valmistus	66
10.1	Kompleksien muodostus	66
10.2	Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatin poisto selektiivisellä liuottamisella	67

11	Tulokset ja pohdinnat	68
11.1	Kompleksien muodostuminen.....	68
11.2	Rakenteiden todennus	69
11.3	Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatin poistaminen selektiivisellä liuotuksella	75
12	Yhteenveto	80
13	Jatkotutkimusehdotukset	82
14	Kirjallisuusviitteet.....	83

LIITTEET

Liite I FTIR-spektrit ennen metanolikäsittelyä

Liite II FTIR-spektrit metanolikäsittelyn jälkeen

Liite III SAXS-kuvajat ennen metanolikäsittelyä

Liite IV SAXS-kuvajat ennen metanolikäsittelyä

Luettelo tekstissä käytetyistä lyhenteistä ja symboleista

a.u.	mielivaltainen yksikkö (engl. arbitrary unit)
BAL	brittiläinen antilevisiitti (engl. British anti-lewisite)
BCC	tilakeskeinen kuutiollinen (engl. Body Centered Cubic) hila
BR	polybutadieenikumi
$D = M_w/M_n$	polydispersiteetti
DFT	tiheysfunktionaaliteoria (engl. density functional theory)
DBS	dodekyylibentseenisulfonaatti
DBSA	dodekyylibentseenisulfonihappo
d	rakenteen jaksollinen pituus röntgensäteilyn pienkulmasironnassa
E_k	elektronin kineettinen energia
EAN	efektiivinen atominumero (engl. effective atomic number)
EDTA	etyleenidiamiinitetra-etikkahappo (engl. ethylenediaminetetraacetic acid)
e	elektronin varaus
e_g^*	d-orbitaalien jakautuessa syntyvä sidosorbitaalien osajoukko
FCC	pintakeskeinen kuutiollinen (engl. Face Centered Cubic) hila
FTIR	Fourier-infrapuna (engl. Fourier transformation infrared)
f	lohkon tilavuusosuus lohkokopolymeerissä
g	gauche (konformaatio sp^3 -hybridisoituneiden atomien välisissä sidoksissa)
g'	gauche (konformaatio sp^3 -hybridisoituneiden atomien välisissä sidoksissa)
HSAB	kovien ja pehmeiden happojen sekä emästen käsitteistö (engl. hard-soft-acid-base concept)
h	Planckin vakio
I_2	jodi

LSCT	alempi kriittinen liuos lämpötila (engl. lower critical solution temperature)
L_p	suuren jaksolliseen rakenteen pituus (engl. long period)
l	toistoyksikön pituus
M_n	lukukeskimääräinen moolimassa
M_w	painokeskimääräinen moolimassa
MS	metyyliulfonaatti
m_e	elektronin massa
N	ainemäärä (mol)
N	toistoyksikköjen lukumäärä polymeeriketjussa
N	lohkokopolymeerin polymeroitumisaste
ODT	järjestys-epäjärjestys transitiolämpötila (engl. order-disorder transition)
OsO_4	osmium tetraoksidi
PB-lohko-PEO	polybutadieeni-lohko-polyetyleenioksidi
PNIPA	poly(n-isopropyyliakryyliamidi)
PP	polypropeeni
PS	polystyreeni
PS-lohko-PMMA	polystyreeni-lohko-polymetyylimetakrylaatti
PS-lohko-P4VP	polystyreeni-lohko-poly-4-vinyylipyridini
PTFE	polytetrafluorieteeni (teflon [®])
P4VP	poly-4-vinyylipyridiini
q	sirontavektori
q^*	sirontavektorin pituus intensiteettimaksimissa
R	moolinen kaasuvakio (8,314 J/mol•K)
R_g	polymeeriketjun gyraatiosäde
$\langle r^2 \rangle$	polymeeriketjun pääteryhmien välinen keskimääräinen neliöllinen etäisyys
RuO_4	rutenium tetraoksidi
SAXS	röntgensäteilyn pienkulmasironta (engl. small angle x-ray scattering)

SRW	polymeerin konformaatiomalli (engl. self-avoiding random walk)
SSL	voimakkaan erottumisen raja (engl. strong segregation limit)
SST	voimakkaan erottumisen teoria (engl. strong segregation theory)
T	lämpötila (K)
T_g	lasiutumislämpötila
TEM	läpäisyelektronimikroskooppi (engl. transmission electron microscope)
TS	<i>p</i> -tolueenisulfonaatti
t	trans (konformaatio sp^3 -hybridisoituneiden atomien välisissä sidoksissa)
t_{2g}	d-orbitaalien jakautuessa syntyvä sidosorbitaalien osajoukko
U	jännite
UCST	ylempi kriittinen liuos lämpötila (engl. upper critical solution temperature)
ν	Floryn eksponentti
WAXS	röntgensäteilyn laajankulmansironta (engl. wide angle x-ray scattering)
WSL	heikon erottumisen raja (engl. weak segregation limit)
WST	heikon erottumisen teoria (engl. strong segregation theory)
x	homopolymeerin polymeroitumisaste
Zn	sinkki
$Zn(DBS)_2$	sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti
Å	Ångström (mittayksikkö (10^{-10} m))
β	kompleksien yleinen stabiilisuuskertoimen
β	sirontakulman puolikas läpäisyelektronimikroskopiassa
$\Delta G_{sekoitus}$	Gibbsin vapaan energian muutos sekoituksessa

$\Delta H_{sekoitus}$	entalpian muutos sekoituksessa
$\Delta S_{sekoitus}$	entropian muutos sekoituksessa
Δ_0	energiaero t_{2g} - ja e_g^* -orbitaalien välillä
δ	resoluutio
θ	sirontakulman puolikas röntgensäteilyn pienenkulmasironnassa
θ -liuotin	ideaali liuotin (theta liuotin)
λ	aallonpituus
μ	väliaineen heijastuskerroin
φ	komponentin tilavuusosuus seoksessa
$\chi(T)$	Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri
χN_{ODT}	χN :n järjestys-epäjärjestys siirtymä

1 Johdanto

Luonnossa esiintyy kirjo membraaneja, joiden selektiivisyys ja funktionaalisuus pohjautuu tiheästi ja samalla tarkasti järjestäytyneisiin säännöllisen koon ja muodon omaaviin kemiallisella ”sisävaipalla” modifioituihin nanoskaalan huokosiin [1-4]. Näihin membraaneihin lukeutuvat mm. lipidien kaksikerroksista rakenteista muodostuneet biologiset solukalvot, jotka kontrolloivat solunulkoista materian vaihtoa reversiibelisti itseorganisoituvista funktionaalisten kuljetusproteiinien aggregaateista muodostuneiden membraaneja jäykistävien kuljetuskanavien avulla. Jokaisen solutyypin kuljetuskanavat koostuvat useista erilaisista kuljetusproteiinien aggregaateista, sallien näin vain tietätyyppisten ionien ja molekyylien kulkeutumisen soluihin. Lisäksi nämä erityyppiset kuljetuskanavat ovat alueellisesti järjestäytyneitä, jolloin ionien ja molekyylien läpäisyreitit ovat myös paikkarajoitettuja [5, 6].

Solut kuten myös muut biologiset systeemit ovat muodostuneet kemiallisesti samankaltaisten molekyylien molekyylitasolla tapahtuvien itsejärjestäytymis- ja itseorganisoitumisprosessien seurauksena [5, 7]. Jäljittelemällä näitä luonnossa esiintyviä monimutkaisia molekyylitasolla tapahtuvia spontaaneja prosesseja tavoitellaan samankaltaisia rakenteita ja toimintoja kuin biologiassa tavataan [8].

Polymeerit tarjoavat ainutlaatuisia ominaisuuksia materiaalien rakenteelliseen kontrollointiin, mikä mahdollistaa mm. biologisten systeemien kaltaisten nanoskooppisen mittakaavan rakenteista muodostuneiden materiaalien valmistamisen. Kaksilohkokopolymeerit ovat yksinkertaisimpia polymeerisia materiaaleja tähän tarkoitukseen, koska ne kahdesta toisistaan kemiallisesti eroavasta ketjuista muodostuneina kykenevät itseorganisoitumaan erilaisiksi aina molekyylitasolle asti ulottuviksi morfologioiksi [9, 10].

Membraaneja silmällä pitäen kaksilohkokopolymeerien sylinterimorfologia on erityisen kiinnostava, koska poistettaessa tilavuusosuudeltaan pienempi komponentti materiaalista jää jäljelle nanohuokoinen matriisi [9, 11].

Tämän työn tavoite on valmistaa nanohuukoisia polymeerimateriaaleja kaksilohkokopolymeerin ja siihen koordinaatiosidoksilla oksastettujen amfifiilien muodostamista supramolekulaarista komplekseista, itseorganisoitumisen sekä amfifiilien reversiibeliin koordinaatiositoutumisen avulla. Tässä työssä yleistetään Mäki-ontto *et al.* aikaisemmin osoittama vetysidoksiin perustuva nanohuukoisten materiaalien valmistusreitti [11].

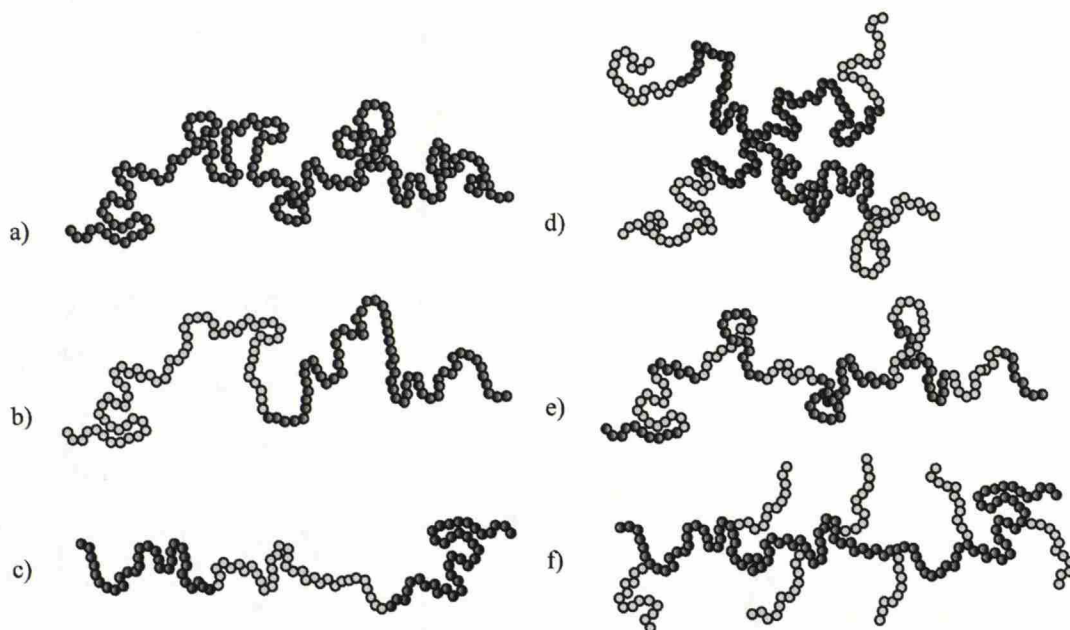
I KIRJALLISUUSOSA

2 Taustaa polymeereistä

Sana polymeeri on lähtöisin Kreikan sanoista ”poly”, joka tarkoittaa monta ja ”mer”, joka tarkoittaa osaa. Polymeerit ovat siis suuria molekyyliä, joista käytetään myös nimitystä makromolekyylit. Polymeerin määrittäminen IUPAC:n mukaan on seuraavanlainen [12]:

”Polymeeri on materiaalia, joka on muodostunut molekyyleistä, joille on tunnusomaista yhden tai useamman toisiinsa liitetyn eri atomin tai atomiryhmän (rakenteellisen toistoyksikön) suuri määrä. Kun toistoyksiköitä on kytketty toisiinsa riittävän suuri määrä, polymeerin ominaisuudet eivät muutu merkittävästi, vaikka niihin lisättäisiin yksi tai muutama rakenteellinen toistoyksikkö [12].”

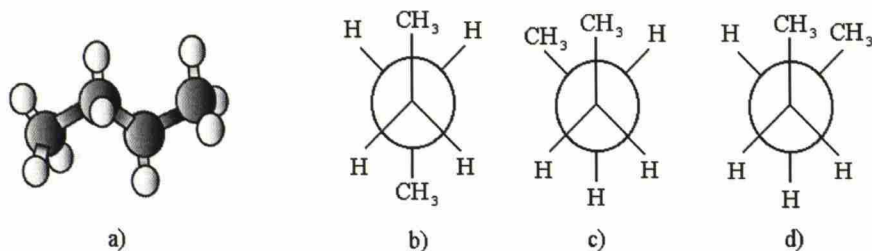
Polymeerin kokoluokka ilmaistaan polymeroitumisasteen x avulla, joka kertoo toistoyksiköiden lukumäärän (N) polymeerissä. Polymeerejä, jotka muodostuvat samanlaisista toistoyksiköistä eli monomeereistä, kutsutaan homopolymeereiksi. Jos polymeerit sisältävät erilaisia toistoyksiköitä, niitä kutsutaan sekapolymeereiksi. Lisäksi seka- eli kopolymeerit jaotellaan alalajeihin, joita ovat alternoiva eli vuorotteleva kopolymeeri, blokki- eli lohkokopolymeeri, oksaskopolymeeri ja random- eli satunnaiskopolymeeri. Kuvassa 1 on esitetty homopolymeeri sekä yleisimpiä lohkokopolymeerien rakenteita [12, 13].



Kuva 1. Homopolymeeri sekä yleisimpiä lohkokopolymeerien rakenteita, joissa pallot kuvaavat polymeerien toistoyksiköitä. a) Homopolymeeri, b) kaksilohkokopolymeeri, c) kolmilohkokopolymeeri, d) nelisakarainen lohkokopolymeeritähti, e) random- eli satunnaislohkokopolymeeri ja f) oksaskopolymeeri. [9, 12, 13].

2.1 Polymeerien konformaatiot

Alkaaneilla on monia erilaisia muotoja eli konformaatioita, jotka ovat mahdollisia pyörimisvapauden omaavien σ -sidosten ansioista. Esimerkiksi butaanilla on kolme eri konformaatioita, jotka ovat trans (t), gauche (g) ja gauche (g'). Trans-konformaatiossa metyyliryhmät ovat vastakkaisilla puolilla eli ns. anti-asemassa, jolloin butaani on globaalissa energiaminimissään. Gauche-konformaatiot ovat puolestaan butaanin paikallisia eli lokaaleja energiaminimejä. Näissä konformaatioissa metyyliryhmät ovat 60° kulmassa toisiinsa nähden. Kuvassa 2 on esitetty butaani ja sen eri konformaatiot [14, 15].



Kuva 2. a) Butaanimolekyyli ja sen konformaatiot: b) Trans (t), c) gauche (g) ja gauche (g') [14, 16].

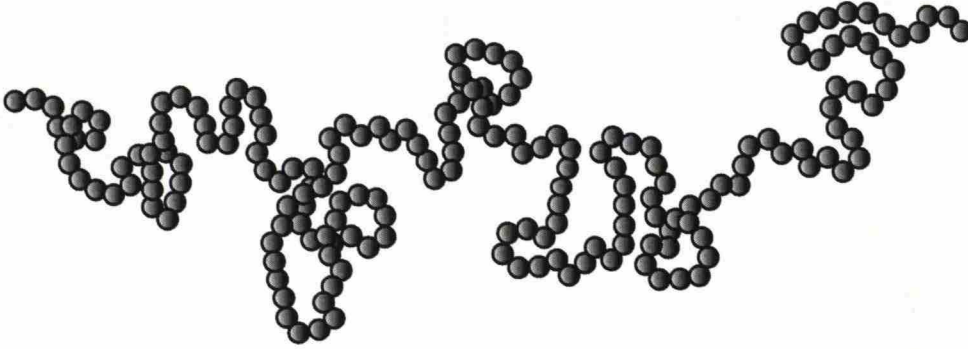
Hiiliketjun pidentyessä potentiaalisten konformaatioiden määrä kasvaa räjähdysmäisesti. N hiilisessä alkaanisessa on $N-1$ σ -sidosta, joista ketjun päässä olevat sidokset eivät lisää konformaatioiden määrää. Koska hiilen väliset σ -sidokset mahdollistavat kolme eri konformaatiota, alkaanin mahdollisten konformaatioiden määrä on 3^{N-3} . Konformaatioiden todellinen määrä ei kuitenkaan ole näin suuri symmetristen konformaatioiden takia. Lisäksi joidenkin konformaatioiden energiat ovat erittäin korkeita, jolloin niiden statistinen määrä on hyvin pieni [14].

Kuvassa 3 esitetty "Gaussinen ketju" (engl. Gaussian chain) on tyypillinen homopolymeerien konformaatio, jossa satunnaisesti, mutta kuitenkin energieettisesti järjestyneiden trans- ja gauche-konformaatiotilojen keskinäiset suhteet määräytyvät tilojen energiaeroista. Homopolymeerit omaksuvat Gaussisen ketjun konformaation θ -liuottimissa, polymeerisulissa ja luultavasti myös polymeerien amorfisissa olomuodoissa [14]. Homopolymeerin gyraatiosäteen riippuvuus polymeerin toistoyksikköjen lukumäärästä saadaan kaavasta 1 [14, 17, 18].

$$R_g \propto \sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^{1/2} l, \quad (1)$$

missä R_g = polymeeriketjun gyraatiosäde
 $\langle r^2 \rangle$ = polymeeriketjun pääteryhmien välinen neliöllinen etäisyys
 N = toistoyksikköjen lukumäärä polymeeriketjussa

l = toistoyksikön pituus.



Kuva 3. Polymeerin ”Gaussisen ketjun” konformaatio.

Lohkokopolymeerien konformaationaalinen käyttäytyminen on huomattavasti monimutkaisempaa lohkojen välisistä repulsiovoimista johtuen. Lohkojen välisten repulsioiden kasvaessa polymeerisykkyrän anisotrooppiset venytykset voimistuvat, jolloin pääteryhmien välinen etäisyys kasvaa [19]. Lohkokopolymeerien tapauksessa pääteryhmien välinen etäisyys sekä gyraatiosäteen riippuvuus pääteryhmien välisestä etäisyydestä voidaan laskea kaavan 2 avulla [20].

$$R_g \propto \sqrt{\langle r^2 \rangle} = N^\nu l, \quad (2)$$

missä ν = Floryn eksponentti.

Floryn eksponentin arvo θ -liuottimissa on 0,5 ja hyvissä liuottimissa se saa arvokseen 0,588 [20]. Sen sijaan kolmiulotteisessa SRW (engl. self-avoiding random walk) mallissa segmenttien välisten repulsiovoimien ajamana lohkokopolymeerien segmentit pyrkivät välttämään toisensa lähekkäisyyttä, tällöin Floryn eksponentti saa arvon 0.6 [21]. Floryn eksponentin on todettu saavan huomattavasti suurempiakin arvoja, kuten esimerkiksi Matsenin ja Batesin löytämä arvo 0,994, jolloin polymeeriketjut ovat erittäin voimakkaasti venyneitä [22].

2.2 Polymeerien faasikäyttäytyminen

2.2.1 Polymeeriliuokset

Polymeerien termodynamiikka ja faasikäyttäytyminen erilaisissa liuksissa on yksi tutkituimpia aiheita polymeeritieteessä ja –teknologiassa [20]. Polymeerien kemiallinen ja fysikaalinen labiilisuus voi luoda rajoituksia polymeerien käytölle. Esimerkiksi polymeerin paikallinen turpoaminen aiheuttaa sisäisiä jännityksiä polymeerikappaleessa, joka voi johtaa murtolujuuden pientymiseen. Polymeerin turpoaminen liuksessa johtaa puolestaan polymeerin pehmenemiseen ja lopulta liukenemiseen. Polymeerien analysointi suoritetaan tavallisesti laimeissa liuksissa esimerkiksi kromatografialla, osmometrillä, viskometrillä tai valonsironnalla [23].

Termodynamiikassa polymeerin liukenemisen määrää kaavassa 3 esitetty Gibbsin vapaan energian muutos sekoituksessa [17, 23]:

$$\Delta G_{sekoitus} = \Delta H_{sekoitus} - T\Delta S_{sekoitus}, \quad (3)$$

missä $\Delta G_{sekoitus}$ = Gibbsin vapaan energian muutos sekoituksessa (J)
 $\Delta H_{sekoitus}$ = entalpian muutos (J)
 T = lämpötila (K)
 $\Delta S_{sekoitus}$ = entropian muutos (J/K).

Kun $\Delta G_{sekoitus} > 0$, polymeeri ja liuotin muodostavat heterogeenisen faasin eli polymeeri ja liuos faasierottuvat. Jatkuvan eli ns. homogeenisen faasin muodostamiseksi vaaditaan, että $\Delta G_{sekoitus} < 0$, mikä on liukenemiselle välttämätön, mutta ei riittävä ehto. Polymeerin ja liuottimen muodostamassa seoksessa Gibbsin vapaan energian muutoksen kaava 3 voidaan kirjoittaa muotoon [17, 23]:

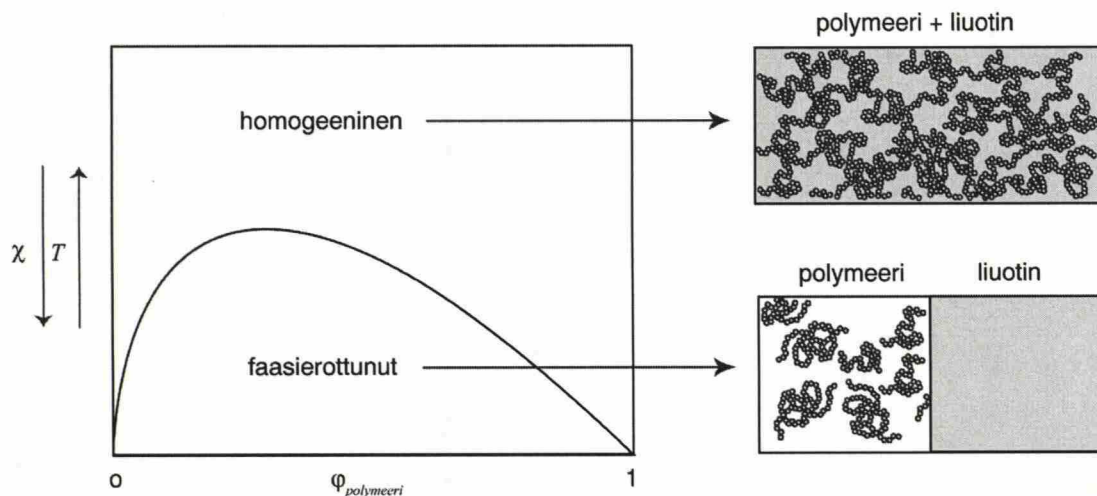
$$\frac{\Delta G_{\text{sekoitus}}}{NRT} = \varphi_{\text{liuotin}} \ln \varphi_{\text{liuotin}} + \frac{1}{x} \varphi_{\text{polymeeri}} \ln \varphi_{\text{polymeeri}} + \chi(T) \varphi_{\text{liuotin}} \cdot \varphi_{\text{polymeeri}}, \quad (4)$$

missä N	=	ainemäärä (mol)
R	=	moolinen kaasuvakio
φ_{liuotin}	=	liuottimen tilavuusosuus seoksessa
$\varphi_{\text{polymeeri}}$	=	polymeerin tilavuusosuus seoksessa
x	=	polymeerin polymeroitumisaste
$\chi(T)$	=	Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri.

Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri on kääntäen verrannollinen lämpötilaan:

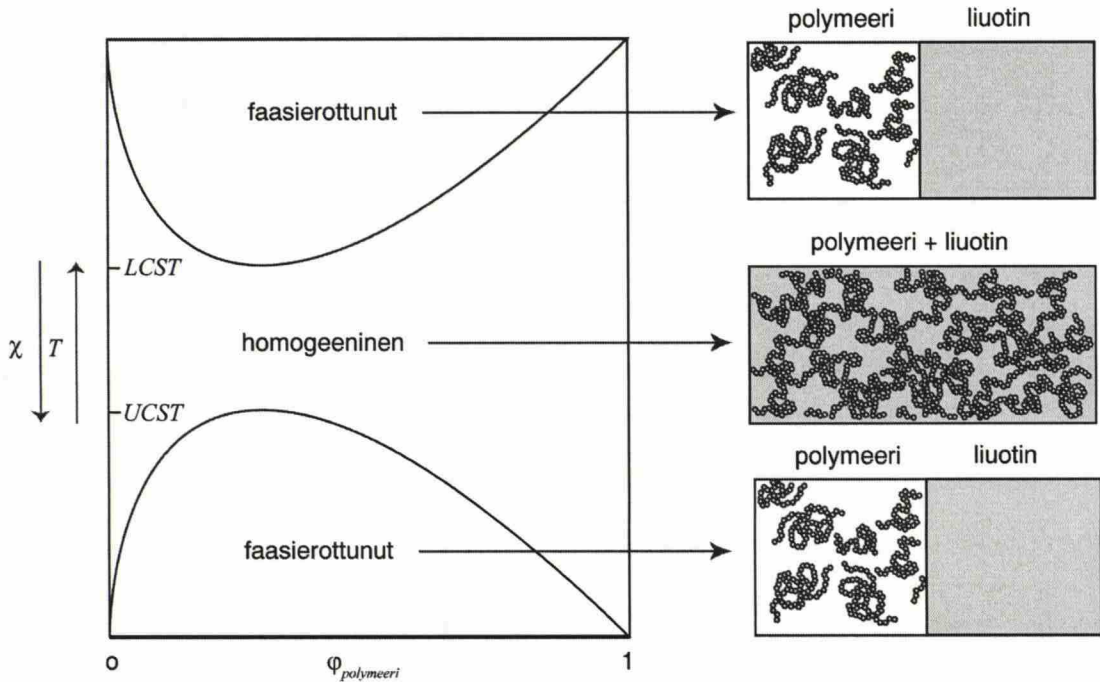
$$\chi(T) \propto \frac{1}{T}. \quad (5)$$

Kuvassa 4 on esitetty polymeerin ja liuottimen tyypillinen faasidiagrammi lämpötilan ja polymeerin tilavuusosuuden funktiona. Korkeassa lämpötilassa polymeeri ja liuotin muodostavat homogeenisen seoksen. Lämpötilan laskiessa polymeeri ja liuotin yleensä faasierottuvat. Korkeinta lämpötilaa, josta faasierottuminen voi alkaa kutsutaan ylemmäksi kriittiseksi liuotus lämpötilaksi eli UCST:ksi (engl. upper critical solution temperature) [17, 23].



Kuva 4. Polymeerin ja liuottimen tyypillinen faasidiagrammi lämpötilan ja polymeerin tilavuusosuuden funktiona [17, 23].

Käytettäessä hyvin polaarisia, runsaasti vetysidoksia muodostavia liuottimia, joilla on tarkka molekulaarinen rakenne, kuten vedellä, polymeeri-liuotin seokset voivat sisältää heterogeenisen faasin myös korkeissa lämpötiloissa. Tyypillinen kahdesta heterogeenistä alueesta muodostuvan polymeeri-liuotin seoksen faasidiagrammi on esitetty kuvassa 5. Lisäksi osalla polymeeri-liuotin seoksista havaitaan faasierottunut alue vain korkeissa lämpötiloissa. Faasierottuminen korkeissa lämpötiloissa on seurausta polymeerin ja liuottimen välisten vuorovaikutusten (esim. vetysidosten) heikkenemisestä. Esimerkiksi tarkasteltaessa poly(*N*-isopropyyliakryyliamidin) (PNIPA) ja veden muodostamaa seosta, matalassa lämpötilassa PNIPA:n amidiryhmien ja vesimolekyylien hydrofiilisten vuorovaikutusten seurauksena syntyy runsaasti vetysidoksia sisältävä homogeeninen faasi, jossa vesimolekyyleillä on tarkka järjestys. Lämpötilan kohotessa hydrofiiliset vuorovaikutukset väistyvät hydrofobisten vuorovaikutusten tieltä, jolloin vetysidokset heikkenevät ja niiden määrä laskee, mikä johtaa lopulta faasierottumiseen ($\approx 32^{\circ}\text{C}$). Alin lämpötila, jossa faasitransitio homogeenisesta heterogeeniseen tapahtuu on lyhenteeltään LCST (engl. lower critical solution temperature) eli alempi kriittinen liukenemislämpötila [24].



Kuva 5. Polymeerin ja liuottimen faasidiagrammi, jossa polymeeri ja liuotin muodostavat heterogeenisen seoksen sekä matalassa että korkeassa lämpötilassa [17, 24].

2.2.2 Polymeeriseokset

Koska polymeeriseoksista valmistetuissa materiaaleissa yhdistyvät polymeerien erilaiset ominaisuudet, niiden applikaatiomahdollisuudet ovat lähes rajattomat. Näin ollen kehitys polymeerisovellutuksissa onkin suuntautumassa suurin osin kohti polymeeriseoksia. Esimerkkinä voidaan mainita polymeerien mekaanisten ominaisuuksien modifiointi. Monissa tapauksissa etsitään materiaalia, joka on jäykkää, lujaa ja samalla sitkeää. Suurimmassa osassa tunnetuista polymeereistä näitä kolmea vaatimusta ei voida täyttää samanaikaisesti. Kasvatettaessa polymeerin jäykkyyttä ts. elastista moduulia, polymeeristä tulee tavallisesti hauraampi. Polymeerien mekaanisia ominaisuuksia on yhdistetty mm. iskunkestävässä polystyreenissä, joka on hauraan, mutta jäykän polystyreenin (PS) ja elastisen polybutadieenikumin (BR) heterogeeninen seos. Seoksessa BR on dispergoitunut pisaroiksi PS-matriisiin. On myös tapauksia, joissa paremmat

mekaaniset ominaisuudet saavutetaan heterogeenisellä seoksella [25]. Kun polymeeriseoksen komponentteina käytetään lohkokopolymeerejä, polymeerien eri lohkot järjestäytyvät tavallisesti omiksi faaseikseen, jolloin faasit ovat kiinnittyneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla. Tämä huomattava faasien välisten vuorovaikutusten kasvaminen homopolymeeriseoksien sekundäärisiin vuorovaikutuksiin verrattuna parantaa mm. polymeeriseoksen mekaanisia ominaisuuksia [26, 27].

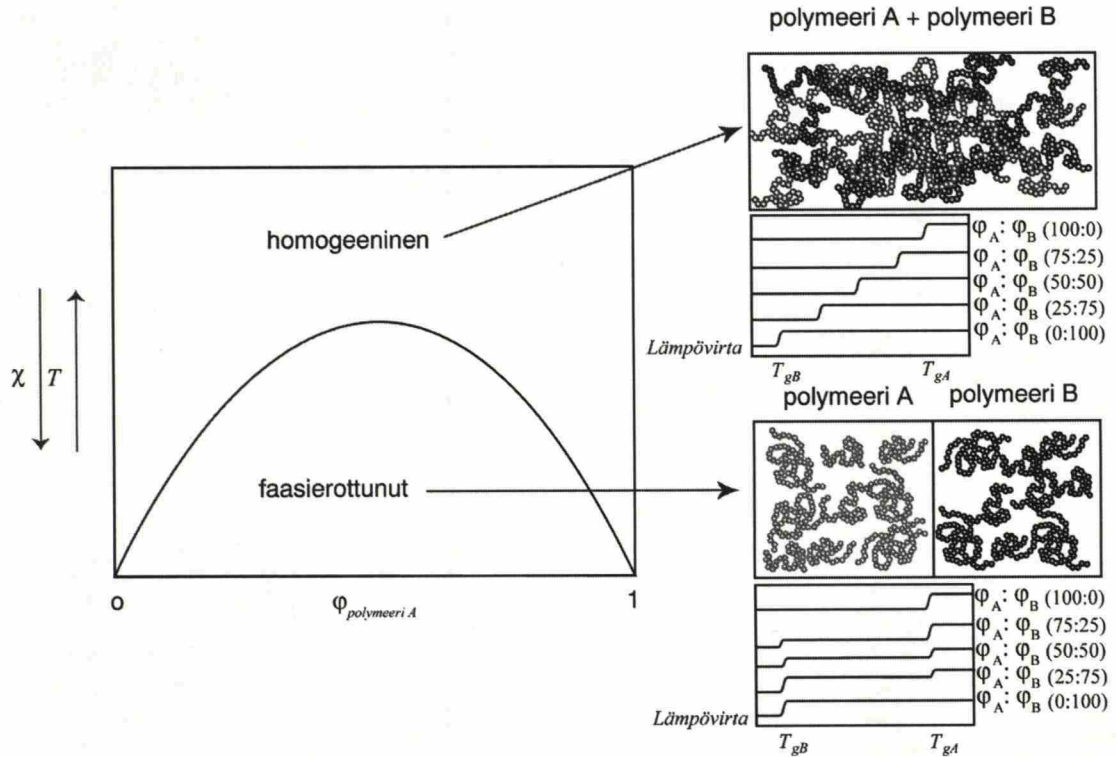
Koska polymeeriseoksien ominaisuudet riippuvat usein seosten rakenteista, on tärkeää tietää olosuhteet, milloin polymeeriseos muodostaa homogeenisen faasin ja milloin seos muodostaa kaksifaasisen rakenteen [25]. Polymeeriseoksessa polymeeri-liuotin seoksen oligomeerinen liuotin on korvattu toisella polymeerillä. Polymeeriseoksessa Gibbsin vapaanenergian muutoksen kaava 3 saa seuraavan muodon [17, 23, 25]:

$$\frac{\Delta G_{sekoitus}}{NRT} = \frac{\varphi_{polym. A}}{x_{polym. A}} \ln \varphi_{polym. A} + \frac{\varphi_{polym. B}}{x_{polym. B}} \ln \varphi_{polym. B} + \chi(T) \varphi_{polym. A} \cdot \varphi_{polym. B}, \quad (6)$$

missä $\varphi_{polym. A}$	=	polymeerin A tilavuusosuus seoksessa
$x_{polym. A}$	=	polymeerin A polymeroitumisaste
$\varphi_{polym. B}$	=	polymeerin B tilavuusosuus seoksessa
$x_{polym. B}$	=	polymeerin B polymeroitumisaste.

Kun $\Delta S < 0$ polymeeriketjut pyrkivät sekoittumaan keskenään, mutta polymeeriketjun pituuden eli polymeroitumisasteen kasvaessa entropiatermi lähestyy nollaa, ja näin ollen voidaan sanoa, että polymeeriseokset ovat köyhiä entropialtaan. Entropiatermin pienentyessä entalpiatermistä tulee määräävä sekoituksen Gibbsin vapaan energian muutoksessa. Koska entalpiatermi on lähes aina positiivinen, polymeeriseokset faasierottuvat helposti. Koska entropiatermin Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri $\chi(T)$ on kääntäen verrannollinen lämpötilaan, polymeeriseokset faasierottuvat matalassa lämpötilassa ja

muodostavat homogeenisen seoksen ainoastaan korkeassa lämpötilassa. Kuvassa 6 on esitetty polymeeri-polymeeri seoksen tyypillinen faasidiagrammi [17, 23].



Kuva 6. Polymeeriseoksen faasidiagrammi ja seosrakenteen vaikutus lasiutumislämpötiloihin [17, 25].

Homogeeniset seokset muodostuvat kemiallisesti samankaltaisista polymeereistä, joiden Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametri on pieni. Homogeenisella seoksella havaitaan ainoastaan yksi lasiutumislämpötila (T_g), joka saadaan sekoitettujen polymeerien lasiutumislämpötilojen tilavuusosuuksilla skaalatusta keskiarvosta. Heterogeenisella polymeeriseoksella puolestaan esiintyy kaksi lasiutumislämpötilaa, jotka ovat identtisiä polymeerikomponenttien lasiutumislämpötilojen kanssa, lasiutumistransition suuruuden kasvaessa polymeerikomponentin tilavuusosuuden kasvaessa. Kuvassa 6 on esitetty polymeerikomponenttien tilavuusosuuksien vaikutukset lasiutumislämpötiloihin heterogeenisissa ja homogeenisissa polymeeriseoksissa [17, 28].

2.2.3 Lohkokopolymeeriseokset

Lohkokopolymeerien merkittävä ominaisuus on polymeerien mikrofaasierottuminen sulatilassa, jossa ne muodostavat kirjon erilaisia nanoskaalalla järjestäytyneitä periodisia rakenteita. Näitä rakenteita voidaan kontrolloida muuttamalla lohkojen tilavuusosuuksien keskinäisiä suhteita tai lohkojen välistä segregoitumista, joko muuttamalla polymeroitumisastetta (N) tai lämpötilaa (T) [19]. Lohkokopolymeerien eri rakenteiden ominaisuuksia ei ole vielä tarkoin kartoitettu, mutta rakenteellinen ja reologinen anisotrooppisuus johtaa luultavasti sovelluksiin, joita ei voida vielä edes kuvitella [19]. Lohkokopolymeerejä käytetään jo monissa sovelluksissa mm. membraaneissa ja erilaisissa suodattimissa, joiden valmistuksessa käytetään hyväksi lohkokopolymeerien itseorganisoitumista [19]. Lisäksi lohkokopolymeerejä käytetään heterogeenisissa polymeeriseoksissa nk. kompatibilisaattoreina, joiden avulla voidaan parantaa polymeeriseoksien prosessoitavuutta sekä polymeeriseoksen morfologiaa ja näin ollen myös lopputuotteiden mekaanisia ominaisuuksia [26, 27].

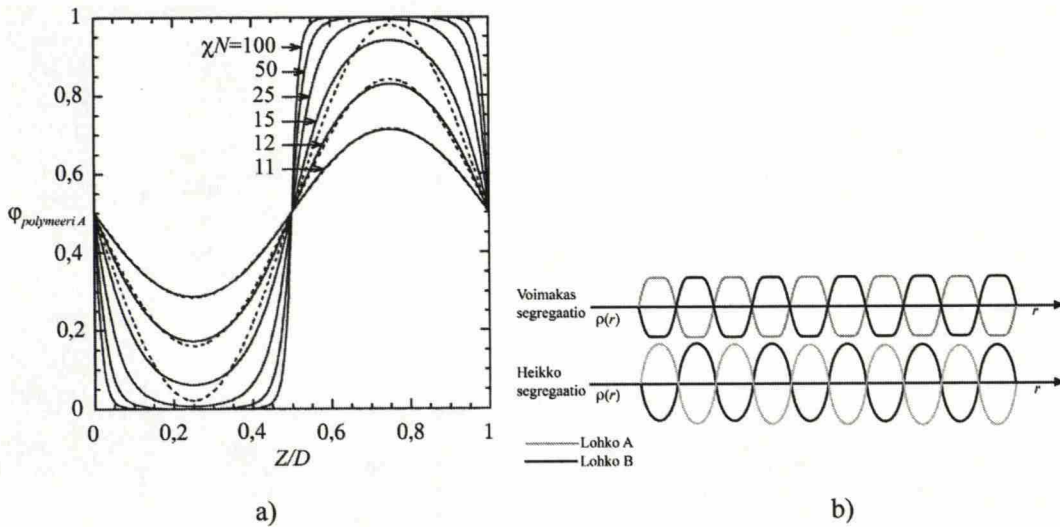
Joustavista polymeerilohkoista koostuvat nk. sykkyrä-sykkyrä (engl. coil-coil) kaksilohkokopolymeerit ovat yleisesti ottaen tutkituimpia lohkokopolymeerejä, jonka takia niiden faasikäyttäytymiset ovat hyvin ymmärrettyjä ja faasidiagrammit hyvin kartoitettuja. Muuttamalla lohkokopolymeerin toinen lohko jäykäksi, muuttuu kaksilohkokopolymeerin faasikäyttäytyminen huomattavasti monimutkaisemmaksi. Esimerkiksi jäykän lohkon ollessa mesogeeninen, polymeerit itseorganisoituvat tyypillisesti mikrofaasierottuneiksi superrakenteiksi, jotka sisältävät nestekiteistä muodostuneita domeeneja. Kaksilohkokopolymeerejä, jotka koostuvat jäykästä ja joustavasta lohkoista nimitetään sauva-sykkyrä (engl. rod-coil) kaksilohkokopolymeereiksi. Lisäksi on olemassa pelkästään jäykistä lohkoista koostuvia sauva-sauva (engl. rod-rod) kaksilohkokopolymeerejä [19]. Tämä diplomityö on keskittynyt sykkyrä-sykkyrä kaksilohkokopolymeeriksi luokiteltavan polystyreeni-lohko-poly-4-vinyylipyridiinin (PS-lohko-P4VP) muodostamiin rakenteisiin. Näin ollessa jatkossa

käsitelläänkin ainoastaan joustavista lohkoista koostuvia kaksilohkokopolymeerejä.

Tarkasteltaessa polymeeriseoksen käyttäytymistä havaittiin, että alhaisilla lämpötiloilla polymeerit faasierottuvat ja muodostavat kaksifaasisen systeemin. Lohkokopolymeerien kohdalla makroskooppinen faasierottuminen ei ole mahdollista polymeerilohkojen välisten kovalenttisten sidoksien takia, vaan erottuminen tapahtuu mikrofaasitasolla. Kuten homopolymeerillä myös lohkokopolymeerin tapauksessa monomeerien määrä makromolekyyliä kohden on suuri, näin ollen sekoituksen entropia on pieni [29]. Lisäksi useimmilla lohkokopolymeereillä eri lohkojen väliset vuorovaikutukset ovat repulsiivisia, jolloin sekoituksen entalpiasta tulee ajava voima mikrofaasierottumiselle [29]. Mikrofaasierottuminen johtaa erilaisten periodisten rakenteiden syntymiseen, joiden koot ovat muutaman polymeerin gyraatiosäteen (100-1000 Å) eli R_g :n mittaisia. Flory-Hugginsin vuorovaikutusparametrin χ ja polymeroitumisasteen N tulo χN ilmaisee entalpian ja entropian tasapainon, toisin sanoen tulo χN kuvaa erottumisastetta eri lohkojen välillä. Näin ollen tulo χN ja lohkojen tilavuusosuuksien suhde määräävät lohkokopolymeerien morfologian [19, 29]. Erottuminen jaetaan kolmeen alueeseen, jotka ovat heikon (engl. weak segregation regime), raja-arvoisen (engl. intermediate segregation regime) ja voimakkaan erottumisen (engl. strong segregation regime) alueet. Koska kategorioinnissa ei ole tarkkoja kriteerejä, näistä alueista puhutaan yleensä ympäripyöreästi [22].

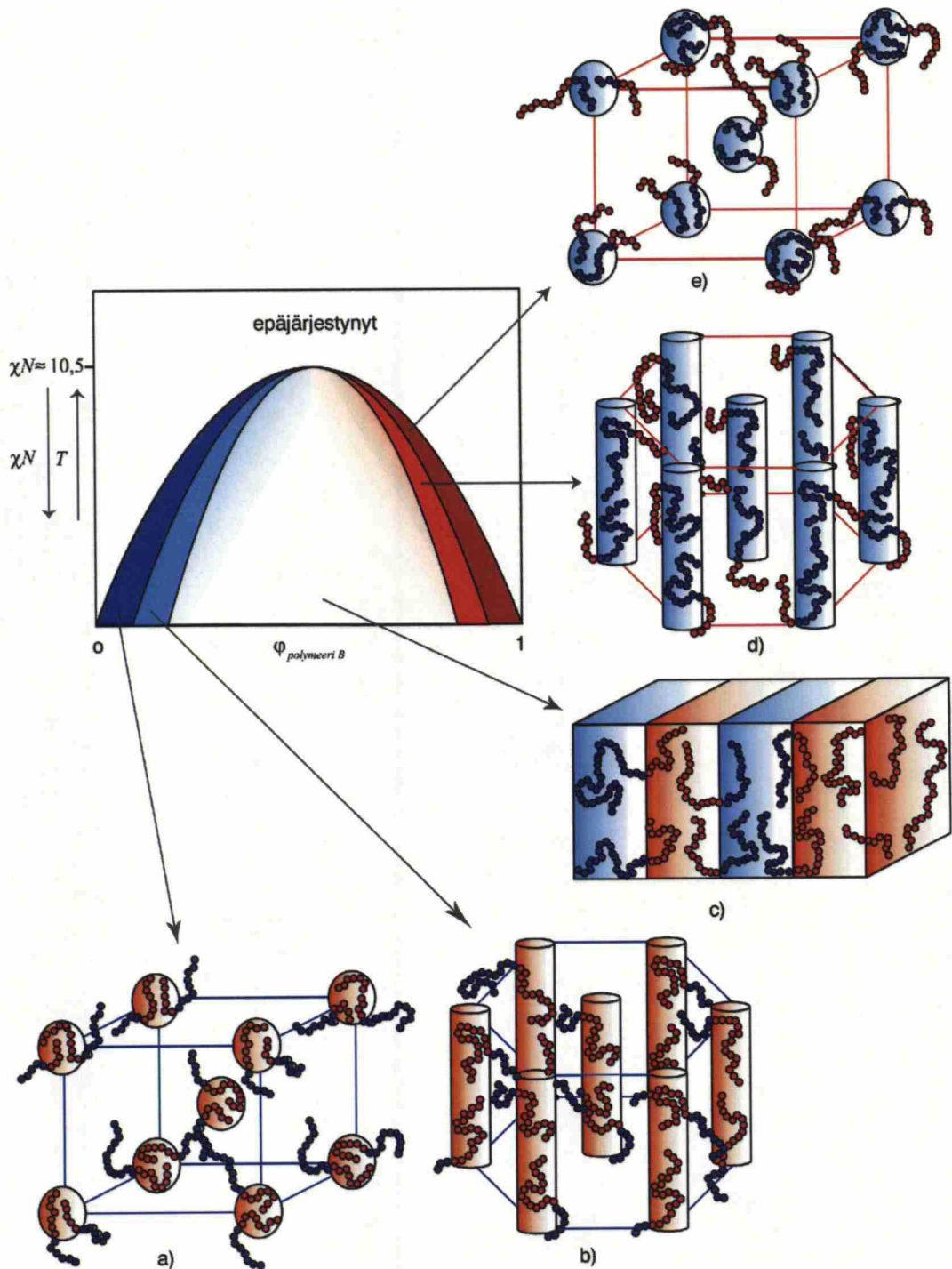
Liikuttaessa faasista toiseen heikon erottumisen alueella eri lohkojen tilavuusosuudet muuttuvat karkeasti sinimuotoisesti, kuten kuvassa 7.b on esitetty. Siirtymä heikosta raja-arvoisen erottumisen alueeseen on havaittu tapahtuvan tulon χN ollessa noin 12, joka on siis vain vähän symmetrisen kaksilohkokopolymeerin ($f = 0,50$) järjestys-epäjärjestys siirtymän kriittisen pisteen ($\chi N_{ODT} = 10,495$) yläpuolella [22]. Voimakkaan erottumisen teoria eli ns. SST (engl. strong segregation theory) on voimassa lähinnä matalissa lämpötiloissa ($\chi N \gg 10$). Tarkalleen ottaen siirtymä raja-arvoisesta erottumisesta

voimakkaaseen erottumiseen tapahtuu χN ollessa noin 50, jolloin siis saavutetaan voimakkaan erottumisen raja eli nk. SSL:n (engl. strong segregation limit). Voimakkaan erottumisen teoreettisessa lähestymistavassa oletetaan, että sulatilassa olevat kaksilohkokopolymeerit ovat makrofaasierottuneet puhtaisiin A- ja B-lohkoista muodostuneisiin vyöhykkeisiin, joita erottaa toisistaan vain ohuet faasien väliset rajapinnat, kuten kuvasta 7.b nähdään. Puhtaudesta puhuttaessa tarkoitetaan, että jokaisen faasialueen keskustan oletetaan sisältävän vain yhtä polymeerilohkoa. Tämä tarkoittaa käytännössä, että faasin keskellä toisen polymeerilohkon tilavuusosuus polymeeriseoksesta on suurempi kuin 0,9999 [22]. Kuvasta 7.a kuitenkin nähdään, että SST:ssa χN tulon pitää olla huomattavasti suurempi ($\chi N \approx 100$) kuin SSL, jotta faasien sekä niiden rajapintojen leveyksiä voitaisiin ennustaa luotettavasti [22]. Oltaessa voimakkaan erottumisen alueella polymeerit ovat voimakkaasti venyneessä muodossa lohkojen välisten suurten repulsiivvoimien takia. Lohkojen tilavuusosuuksien funktiona määräytyvä venytyksen vapaan energian ja faasien välisen rajapintaenergian välinen tasapaino määrää lohkokopolymeerien morfologian [30].



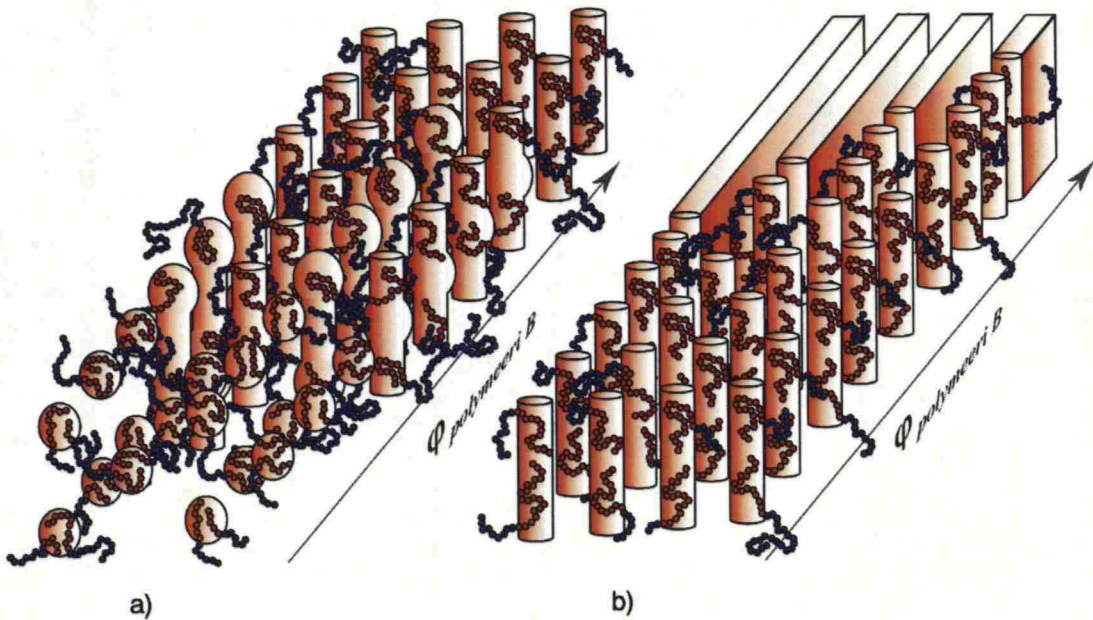
Kuva 7. a) A-lohkon tilavuusosuuden muuttuminen symmetrisistä kaksilohkokopolymeereistä ($f = 0,50$) muodostuneessa lamellifaasissa χN ollessa 11, 12, 15, 25, 50 ja 100. Katkoviivat ilmaisevat harmonista approksimaatio χN :n ollessa 11, 12 ja 15 [22]. b) A- ja B-lohkon tilavuusosuus kaksilohkokopolymeerin ($f = 0,50$) lamellaarisessa rakenteessa WSL:n ja SSL:n alueilla [19].

Kaksilohkokopolymeereillä A-lohkon tilavuusosuus sekä tulo χN määräävät rakenteen oltaessa järjestys-epäjärjestys transitiolämpötilan eli ODT (engl. order-disorder transition) alapuolella. Symmetrisen kaksilohkokopolymeerin järjestys-epäjärjestys siirtymä χN_{ODT} :n alapuolella ei mikrofaasierottumista tapahdu millään A-lohkon tilavuusosuudella, vaan lohkokopolymeerit muodostavat aina homogeenisesti epäjärjestyneen faasin. Oltaessa ODT lämpötilan alapuolella kaksilohkokopolymeerien rakenne muuttuu B-lohkon tilavuusosuuden ($\phi_{polym. B}$) funktiona seuraavanlaisesti. Kun kaksilohkokopolymeerin B-lohkon tilavuusosuus on paljon pienempi kuin A-lohkon tilavuusosuus ($\phi_{polym. B} \ll \phi_{polym. A}$), polymeerilohkot muodostavat energieettisesti edullisen A-lohkosta muodostuneen matriisin, jossa B-lohkot ovat palloina lyhytkantoisten repulsiivoimien suosimassa tilakeskeisessä kuutiollisessa eli BCC (engl. Body Centered Cubic) järjestyksessä [31]. Jos repulsiivoimat ovat pitkäkantoisia pallot suosivat pintakeskeistä kuutiollista eli FCC (engl. Face Centered Cubic) pakkautumista [31]. B-lohkon tilavuusosuuden kasvaessa ($\phi_{polym. B} < \phi_{polym. A}$) B-lohkot muodostavat heksagonaalisesti pakkautuneita sylintereitä A-lohkoista muodostuneeseen matriisiin. B-lohkon tilavuusosuuden edelleen kasvaessa A- ja B-lohkojen tilavuusosuudet ovat suunnilleen yhtä suuret ($\phi_{polym. B} \approx \phi_{polym. A}$), jolloin lohkokopolymeerit muodostavat lamellaarisen rakenteen, jossa A- ja B-lohkojen tasot vuorottelevat. B-lohkon tilavuusosuuden yhä kasvaessa B-lohkoista tulee vallitsevia ja ne muodostavat matriisin, johon A-lohkot sijoittuvat ensin sylinteri ($\phi_{polym. B} > \phi_{polym. A}$) ja sitten pallo ($\phi_{polym. B} \gg \phi_{polym. A}$) rakenteiksi. Kuvassa 8 on esitetty tyypillinen kaksilohkokopolymeerin faasidiagrammi [19, 32].



Kuva 8. Kaksilohkokopolymeerin faasidiagrammi, jossa pienet punaiset pallot esittävät B-lohkon toistoyksiköitä ja pienet siniset pallot A-lohkon toistoyksiköitä. a) Tilakeskeisen kuutiollisen hilan mukaisesti järjestäytyneitä (B) palloja (A) matriisissa. b) Heksagonaalisesti järjestäytyneitä (B) sylinterejä (A) matriisissa. c) Lamellaarinen rakenne. d) Heksagonaalisesti järjestäytyneitä (A) sylinterejä (B) matriisissa. e) BCC järjestäytyneitä (A) palloja (B) matriisissa [19].

Kaksilohkokopolymeerien faasitransitiot tapahtuvat yleensä nopeasti lohkojen tilavuusosuuksien muuttuessa, mutta poikkeuksiakin löytyy. Esimerkiksi polybutadieeni-*lohko*-polyetyleenioksidin (PB-*lohko*-PEO; $N_{PB} = 202$, $N_{PEO} = 360$) faasitransitio sylinterimorfologiasta lamellaariseen morfologiaan tapahtuu välillä $0,25 \leq \phi_{PB} \leq 0,35$ sylinterien fuusioituessa lamelleiksi [31]. Kuvassa 9.b on esitetty mahdollinen orientaatio sylinteri-lamelli faasitransitiossa [31]. Kaksilohkokopolymeerien faasitransitio pallomorfologiasta sylinterimorfologiaan tapahtuu sylinteri-lamelli faasitransitiota nopeammin, tässä faasitransitiossa pallot fuusioituvat kuvan 9.a mukaisesti helminauhamaiseksi rakenteiksi muodostaen lopulta sylinterimäisiä rakenteiksi. [33].

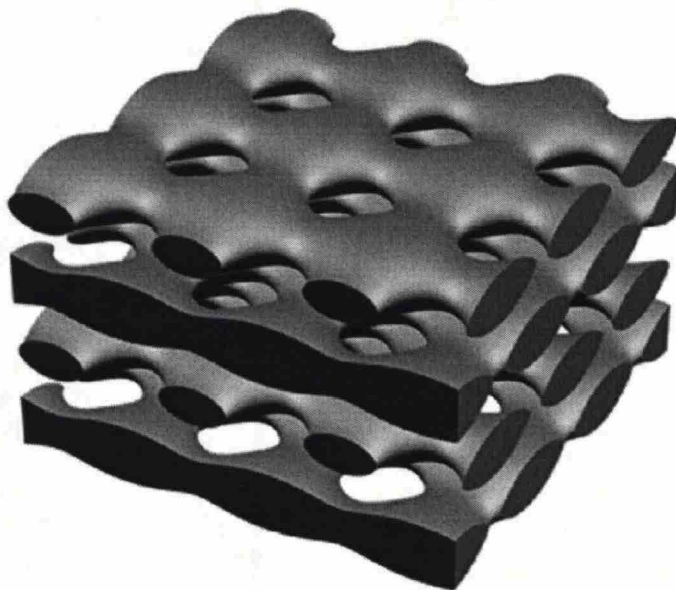


Kuva 9. Skemaattiset esitykset mahdollisista orientaatioista a) pallo-sylinteri ja b) sylinteri-lamelli faasitransitioissa [31, 33].

Kaksilohkokopolymeerien faasikäyttäytyminen ei kuitenkaan ole näin yksinkertaista, viime vuosina on löydetty uusia monimutkaisia rakenteita, joihin kuuluvat mm. aaltoilevat (engl. undulating) rakenteet, joita on havaittu lamellarisissa ja sylinterimäisissä morfologioissa [34]. Näiden rakenteiden havaitseminen on hankalaa, koska esimerkiksi aaltoilevan lamellin munakennomaisesta rakenteesta johtuen rakenteessa on sekä lamellaarisia että

kuutiollisia piirteitä. Aaltoilevien lamellirakenteiden erityispiirteisiin kuuluu korkea elastisuus, jonka aaltoilevien lamellien suoristuminen mahdollistaa. Tähän perustuu myös ihon 500 % elastinen venyvyys [33].

Lisäksi on havaittu muita rakenteita, joihin kuuluu mm. gyroidinen rakenne (engl. bicontinuous gyroid) sekä kuvassa 10 esitetty reiällinen heksagonaalinen kerrosrakenne (engl. hexagonal perforated layer). Ensiksi mainitun rakenteen on todistettu olevan stabiili, kun taas jälkimmäinen on metastabiili. Metastabiili reiällinen heksagonaalinen kerrosrakenne on havaittu gyroidisen rakenteen faasitransformaatioissa [19].



Kuva 10. Skemaattinen esitys reiällisestä heksagonaalisesta kerrosrakenteesta [35].

3 Koordinaatiosidoksista

3.1 Johdanto

Modernin koordinaatiokemian tärkeimpiä tavoitteita on jäljitellä luonnossa esiintyviä rakenteita ja muotoja. Tähän on suurelta osin päästy tutkimalla ja kehittämällä liuoksissa tapahtuvia monimutkaisten molekulaaristen alikokonaisuuksien spontaaneja itseorganisointumisia. Tämäkin periaate on lainattu suoraan biologisista systeemeistä. Päinvastoin kuin luonnossa, koordinaatiokemiassa itseorganisointuminen tapahtuu mieluummin koordinaatiosidosten, kuin heikkojen molekyylien sisäisten ja välisten vuorovaikutusten kautta. Periaatteet edellä mainituissa prosesseissa ovat kuitenkin samankaltaisia, eli termodynamiikan ajamana systeemi pyrkii aina energiaminiimiinsä. Näin ollen koordinaatiokemia on käyttökelpoinen työkalu myös biologisten itseorganisointumisprosessien tulkinnessa [8].

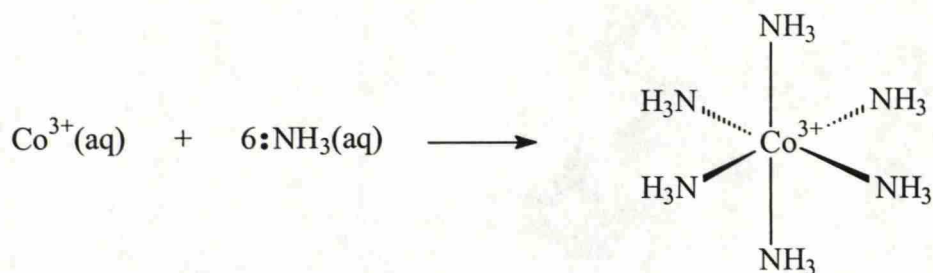
Koordinaatiokemia keskittyy yhdisteisiin, joissa pieni määrä ligandeiksi kutsuttuja molekyyliä tai ioneja ympäröi metalliatomia tai -ioneja. Jokainen ligandi luovuttaa metalliselle keskusatomille tai -ionille vähintään yhden elektroniparin, jolloin ligandin ja metallin välille syntyy koordinaatiosidos [36, 37]. Jos ligandi luovuttaa metalliatomille, tai -ionille useamman kuin yhden elektroniparin ja kiinnittyy metalliseen keskukseen useasta kohdasta täyttäen näin useita koordinaatiopaikkoja, kutsutaan ligandia monihampaiseksi ligandiksi. Jos monihampainen ligandi muodostaa renkaan metalliseen keskusatomiin tai -ionin ollessa osana rengasta ligandista käytetään nimeä kelaatti tai kelaattinen ligandi. Ligandien metalliseen keskusatomiin tai -ioniin muodostamien koordinaatiosidosten määrä ilmaistaan koordinaatioluvulla, joskaan koordinaatioluku ei aina täsmää ligandien lukumäärän kanssa. Esimerkiksi syklopentadieeni muodostaa yksöissidoksen keskusatomiin tai -ioniin, mutta voi miehittää 1-5 koordinaatiopaikkaa, kun taas alkoksi-, imido- ja oksolikandit

voivat kiinnittyä metalliseen keskukseen yksöis-, kaksois-, ja kolmoissidoksella, mutta miehittävät ainoastaan yhden koordinaatiopaikan [36-38]. Koordinaatioyhdisteille on tunnusomaista paramagneettisuus ja laaja skaala kirkkaita värejä. Muuttamalla koordinaatioyhdisteen koordinaatiolukua tai ligandeja, muuttuvat tavallisesti myös yhdisteen väri sekä magneettiset ominaisuudet [36].

3.2 Koordinaatiosidoksen muodostuminen

G. N. Lewis esitti 1930-luvun alussa teorian hapoille ja emäksille [39]. Lewis luokitteli hapot elektroniparin vastaanottajiksi ja emäkset elektroniparin luovuttajiksi, jolloin happo-emäs reaktioissa tapahtuu elektroniparien siirtoja emäsmolekyyleiltä happomolekyyleille [40]. Näin ollen koordinaatioyhdisteet voidaan luokitella myös Lewis adukteiksi eli nk. Lewis suoloiksi. Kaaviossa 1 on esitetty heksa-amiinikoboltti(III) -kationin muodostuminen Co^{3+} -kationista ja kuudesta ammoniakkimolekyylistä vesiliuoksissa. Kobolttikationi toimii elektroniparien vastaanottaja eli Lewis-happona, jolle ammoniakkimolekyylit eli Lewis-emäkset luovuttavat elektroniparinsa. Reaktiota voidaan pitää myös Lewis-happo -emäs substituutioreaktiona, koska vesiliuoksessa kobolttikationi ja kuusi vesiatomia muodostavat kompleksin, josta ammoniakki vettä vahvempana emäksenä korvaa vesimolekyylit [37, 39, 41].

Tärkein Lewis-happoteorian yleistys on, että useimmat aproottiset yhdisteet kuuluvat happokategoriaan. Esimerkiksi kationit, jotka ovat tärkeitä orgaanisissa reaktioissa niiden pysyvien tai väliaikaisten epämetallisten luonteiden takia, luokitellaan Lewis-happoihin. Myös orgaaniset ryhmät, joilla on polarisoituva kaksoissidos, kuten karbonyyli-, syano- tai nitrosoryhmä liittyvät helposti nukleofiileihin ja kuuluvat täten myös Lewis-happoihin [37, 39, 41].



Kaavio 1. Kobolttikationi (Lewis happo) ja kuusi ammoniakkimolekyyliä (Lewis emäkset) muodostavat koordinaatioyhdisteen (Lewis adukti tai suola) [39].

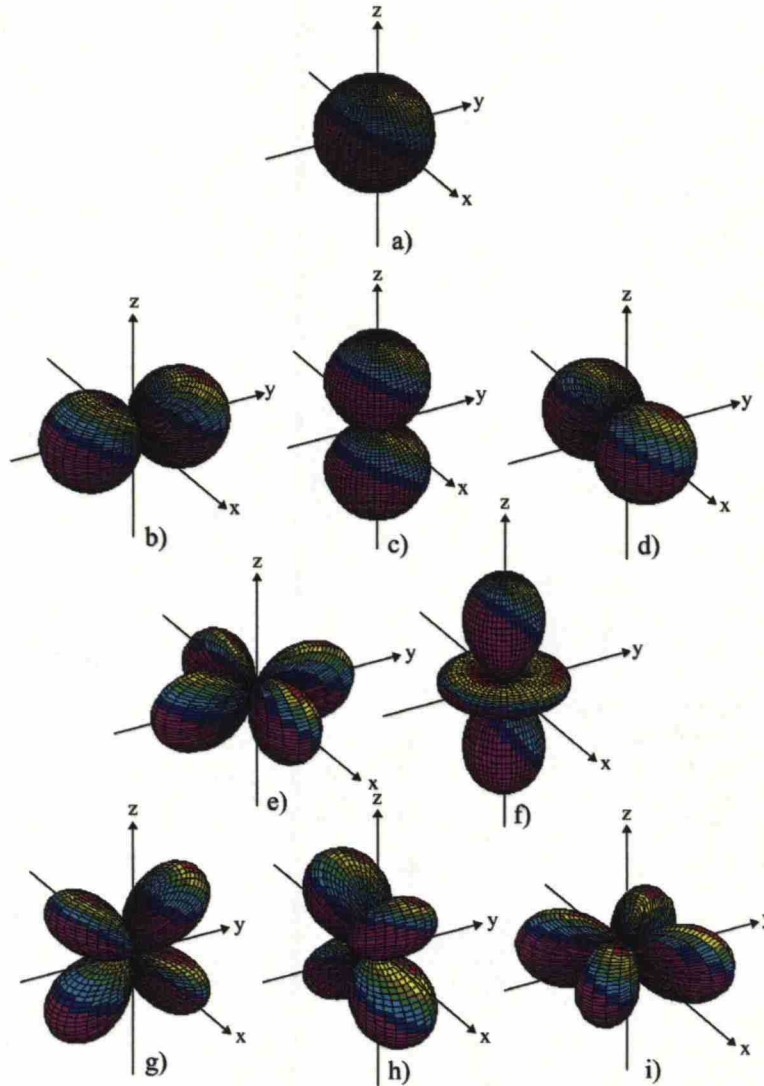
3.2.1 Efektiivisen atominumeron teoria

Yksinkertaisille ja pienille molekyyille laadittu oktettisääntö pätee karkeasti myös Lewis rakenteille, näin ollen metallinen keskusioni pyrkii jalokaasun elektronikonfiguraatioon, eli saamaan saman määrän elektroneja kuin seuraavana järjestysluvulla olevalla jalokaasulla. Efektiivinen atominumero eli EAN (engl. effective atomic number) on metallikationin ja ligandien sille luovuttamien elektronien summa, jonka pitäisi siis vastata järjestysnumeroltaan seuraavan jalokaasun elektronikonfiguraatiota. Esimerkkisi kaaviossa 1 esitetyn $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksin Co^{3+} :lla on 24 elektronia, lisäksi ammoniakki ligandit luovuttavat sille yhteensä 12 elektronia, jolloin kobolttikationi saavuttaa 36 elektronin elektronikonfiguraation. Tämä vastaa seuraavana jaksollisessa järjestelmässä olevan jalokaasun eli kryptonin elektronikonfiguraatiota. Vaikka kaikki metalli-ionit eivät saavutakaan jalokaasujen elektronikonfiguraatioita, EAN tarjoaa karkean periaatteen koordinaatioyhdisteiden rakenteiden määrittämiselle. EAN periaate toimii parhaiten metalleille, joilla on alhainen hapettumisaste [37, 39].

3.2.2 18 valenssielektronin sääntö

18 valenssielektronin (18 VE) sääntö ja σ -donorien/ π -akseptorien synergia luovat perusteet rakenteiden ja sidosten määrittelyyn organometallisille yhdisteille [42].

Sidgwickin vuonna 1927 laatima 18 VE:n sääntö perustuu siirtymämetallien valenssielektronien ja ligandien metalli-ligandi -sidoksiin luovuttavien elektronien lukumäärään, joka on termodynaamisesti stabiileilla siirtymämetallien organometallisilla yhdisteillä lähes poikkeuksetta 18 [38, 42]. Siirtymämetallien laajojen sidosten muodostamismahdollisuuksien takia suuri osa organometallikemiasta perustuu juuri siirtymämetalleihin. Pääryhmien alkuaineille on hyvin harvinaista, että $(n - 1)d$ -orbitaalit osallistuvat ns - ja np -orbitaalien lisäksi kemiallisten sidosten muodostamiseen. Sen sijaan ligandisessa ympäristössä ts. elektronikentässä olevien siirtymämetallien energiatasoiltaan alentuneet $(n-1)d$ -orbitaalit luokitellaan ns - ja np -orbitaalien lisäksi valenssiorbitaaleihin [42]. Näiden kuvassa 11 on esitettyjen d -, s - ja p -orbitaalien osittainen täyttyminen mahdollistaa siirtymämetallien toimimisen sekä elektronien luovuttajana että vastaanottajana, jolloin ne voivat muodostaa ligandien (elektronien luovuttajana/vastaanottajana) kanssa suuren määrän sidoksia [42].

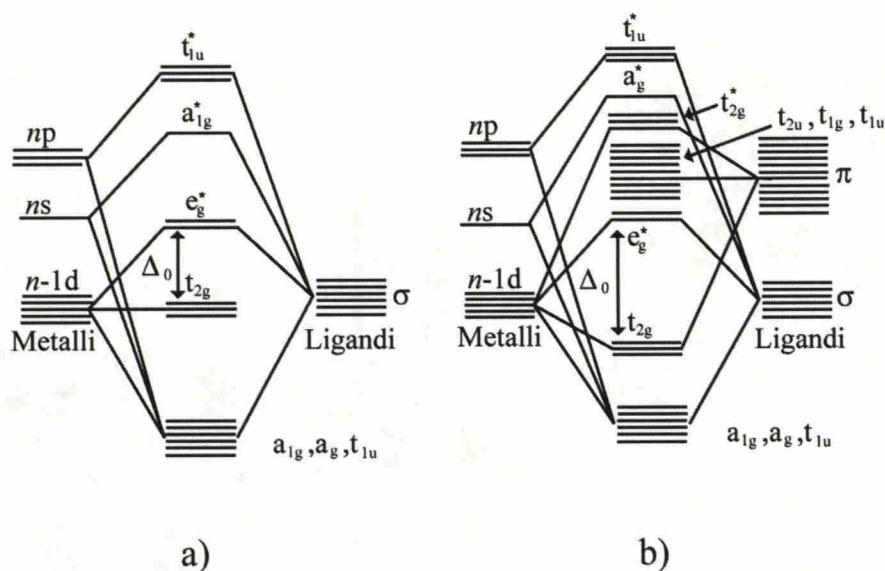


Kuva 11. Siirtymämetallien valenssiorbitaaleihin lukeutuvat a) s-, b) p_y -, c) p_z -, d) p_x -, e) $d_{x^2-y^2}$ -, f) d_{z^2} -, g) d_{zy} -, h) d_{zx} - ja i) d_{xy} -orbitaalit [42, 43].

Siirtymämetallien valenssielektronien lukumäärä saadaan metallin uloimman kuoren elektronien lukumäärästä, johon lisätään ligandien metalli-ligandi-sidokseen luovuttamien elektronien lukumäärä. Esimerkiksi tarkasteltaessa kaaviossa 1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -kompleksia, havaitaan että koboltti on hapetusasteella 3, näin ollen Co^{3+} :lla on 6 (9-3) valenssielektronia. Lisäksi ammoniakkiatomit luovuttavat metallille kationille 12 ($6 \cdot 2$) elektronia, jolloin metallin valenssielektronien kokonaislukumääräksi saadaan 18. Valenssielektronien kokonaislukumäärä termodynaamisesti stabiileilla siirtymämetallien organometallisilla yhdisteillä on lähes poikkeuksetta 18, jolloin metalliatomi saa

muodollisesti seuraavana jaksollisessa järjestelmässä olevan jalokaasun elektronikonfiguraation. Tämän johdosta 18 VE sääntöä voidaankin pitää EAN säännön mukaelmana [42]. Kuten aikaisemmin todettiin 18 VE sääntö ei päde aina, esimerkiksi lantanidien ja aktinidien organometallisille yhdisteille ts. yhdisteille, jotka sisältävät f-orbitaaleja 18 VE sääntöä ei voida soveltaa [42]. Lisäksi kaikki siirtymämetalliyhdisteet jaetaan kolmeen luokkaan, joista vain yksi noudattaa 18 VE sääntöä. Suurin osa siirtymämetallien yhdisteistä kuitenkin kuuluu tähän 18 VE sääntöä noudattavaan luokkaan, joten kahteen muuhun luokkaan kuuluvia yhdisteitä voidaan pitää poikkeuksina [42].

Siirtymämetalliyhdisteet ovat tyypillisesti värikkäitä ja kompleksin väriä voidaan muuttaa ligandia vaihtamalla. Värin vaihtuminen perustuu ligandien aiheuttamaan d-orbitaalien jakautuman suuruuden muutokseen. Myös siirtymämetallien luokkajako perustuu d-orbitaalien jakautumisen suuruusluokkaan, joka voidaan päätellä spektrokemiallisesta sarjasta, jossa ligandien sijainnit ovat suoraan verrannollisia niiden aiheuttaman d-orbitaalien jakaantumisen suuruuteen, lisäksi myös metalliatomi vaikuttaa jakautumisen suuruusluokkaan. Luokitteluun vaikuttaa myös ligandien lukumäärä, esimerkiksi oktaedristen kompleksien luokittelu tapahtuu d_{xy} , d_{zx} - ja d_{zy} -orbitaalien muodostamien t_{2g} -orbitaalien ja $d_{x^2-y^2}$ - ja d_{z^2} -orbitaalien muodostamien e_g^* -orbitaalien energiaerojen (Δ_0) perusteella. Oktaedristen kompleksien molekyyliorbitaalien erisuuruisia hajaantumisia on esitetty skemaattisesti kuvassa 12.a ja b [38, 42].



Kuva 12. Skemaattinen esitys yksinkertaistetuista oktaedristen siirtymämetallikompleksin molekyyliorbitaalien diagrammeista, jotka sisältävät a) σ - ja b) σ - sekä π -sidokset [42].

Siirtymämetallikompleksit luokitellaan siis Δ_0 :n perusteella. Sidoksiin osallistuvat orbitaalit ovat joko sitovia, ei sitovia tai hajottavia, jolloin ne myös analogisessa järjestyksessä ovat, voivat olla ja eivät ole elektronien miehittämiä. Luokkien tarkemmat erityispiirteet ovat seuraavanlaiset [42]:

Luokka I [42]: Δ_0 on suhteellisen pieni 3d-metalleille, kuten myös spektrokemiallisen sarjan alussa oleville ligandeille, jolloin:

- t_{2g} ei ole sitova (engl. nonbonding) ja se voidaan miehittää 0-6 elektronilla.
- e_g^* on heikosti hajottava (engl. antibonding), jolloin 0-4 elektronia voi miehittää sen.

Täten valenssielektronien lukumäärä voi olla 12-22 ja 18 VE:n sääntö ei päde. Tetraedristen kompleksien pienin jakautuminen ts. $\Delta_{\text{tetr.}}$ takia myös nämä kompleksit kuuluvat tähän luokkaan.

Luokka II [42]: Δ_0 on suurempi 4d- ja 5d- metalleille (erityisesti korkeilla hapetusasteilla), sekä σ -ligandeille, jotka ovat spektrokemiallisen sarjan keskivaiheilla, tällöin:

- t_{2g} ei ole sitova, jolloin se voidaan miehittää 0-6 elektronilla.
- e_g^* on voimakkaasti hajottava, jonka takia sitä ei voida miehittää.

Näin ollen valenssielektronien lukumäärä on 12-18. Saman suuruisia jakaantumisia Δ_0 (t_{2g} , e_g^*) havaitaan myös 3d-metallien ja erittäin korkean ligandikentän omaavien ligandien komplekseilla, joihin esim. CN^- kuuluu.

Luokka III [42]: Δ_0 on suurin ligandeille, jotka ovat spektrokemiallisen sarja lopussa, tästä seuraa että:

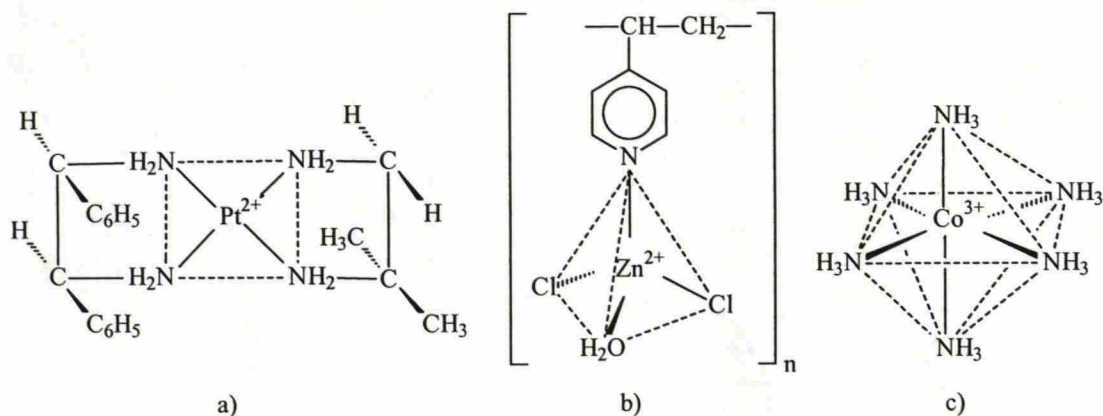
- t_{2g} :stä tulee sitova ligandien π -orbitaalien vuorovaikutusten seurauksesta, jonka takia se on miehitetty 6:lla elektronilla.
- e_g^* on voimakkaasti hajottava ja takia se pysyy miehittämättömänä.

Jollei ligandien kiinnittymiselle ole steerisiä esteitä valenssielektronien lukumäärä on poikkeuksetta 18.

3.2.3 Koordinaatiokompleksin geometria

Paulingin ja Slaterin kehittämän koordinaatiosidosteiden valenssisidosteorian mukaan koordinoituneet kovalenttiset sidokset ovat seurausta yksittäisten atomien molekyyli- tai hybridiorbitaalien päällekkäisistä peittoalueista [37, 39, 44]. Koordinaatioluku ja yhdisteen geometria määräytyvät osittain metalli-ionin koosta ja efektiivisestä varauksesta, mutta suuressa määrin yhdisteen geometria määräytyy kuitenkin sidoksia muodostavien orbitaalien vaikutuksesta [37]. Selvästi yleisimmät koordinaatioluvut ovat neljä ja kuusi. Koordinaatioluvulla neljä esiintyvät yhdisteet muodostavat tyypillisesti tetraedrisen tai tasomaisen neliöllisen konfiguraation, kun taas koordinaatioluvulla kuusi esiintyvät yhdisteet

ovat tavallisesti geometrialtaan oktaedrisia. Tasomaisen neliön, tetraedrinen ja oktaedrinen konfiguraatio on esitetty kuvassa 13 [45].



Kuva 13. Koordinaatioluvuilla neljä ja kuusi esiintyvät konfiguraatiot. a) Platina(II) ja kaksi kelaattista dietyleenidiamidin johdannaista tasomaisen neliön konfiguraatiossa [45]. b) Sinkki(II)-kationin, P4VP-toistoyksikön, kahden klooriatomin ja vesimolekyylin muodostama $[\text{Zn}(\text{P4VP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n$ polymeerikompleksi tetraedrisessä konfiguraatiossa [46]. Sekä c) koboltti(III) ja kuusi ammoniakkimolekyyliä oktaedrisessä konformaatiossa [47].

3.2.4 Koordinaatiosidoksen stabiilisuus

R. G. Pearsonin ja J. O. Edwardsin kehittämä kovien ja pehmeiden happojen ja emästen käsitteistö eli HSAB (engl. hard-soft-acid-base) luokittelee hapot ja emäkset kokeellisesti määriteltujen reaktionopeuksien, kemiallisten stabiilisuuksien ja spesifisyyksien mukaan nk. kovuusjärjestykseen [41]. Kovat hapot ovat määritelmän mukaan atomisäteeltään pieniä, tiheitä, korkeasti varautuneita ja polarisoitumattomia elektroniparien vastaanottajia, kun taas kovat emäkset ovat määritelmän mukaan pienen atomisäteen omaavia ja vahvasti elektronegatiivisia elektroniparien luovuttajia. Pehmeät hapot ja emäkset ovat puolestaan suuria, diffundoituvia ja helposti polarisoituvia [41, 48]. Lisäksi pehmeät emäkset voidaan yhdistää alhaiseen elektronegatiivisuuteen, helppoon

hapettumiseen tai tyhjiin alhaisilla energiatasoilla sijaitseviin orbitaaleihin. Vaikka tarkkaa kovuusskaalausta ei ole pystytty laatimaan, useat hapot ja emäkset ovat luokiteltu empiiristen havaintojen perusteella eri kategorioihin. Taulukossa 1 on esitetty lista tärkeimmistä HSAB käsitteistön hapoista ja emäksistä [41].

Yleisesti voidaan sanoa, että kovuus kasvaa positiivisen hapettumisasteen kasvaessa. Esimerkiksi Ni(0) on pehmeä happo ja Ni(I) on rajatapaus happo, kun taas Ni(IV) on kova happo. Tässä säännössä on kuitenkin muutamia poikkeuksia. Korkean hapetusasteen omaavat Ti(III), Sn(IV) ja Pb(IV) ovat pehmeämpiä, kuin niiden alhaisemmalla hapetusasteilla esiintyvät ionit. Tämä johtuu Ti(I), Sn(II) ja Pb(II) ionien uloimmaisten kuorien $d^{10}s^2$ elektronikonfiguraatiosta, koska d-orbitaalien elektronien varjostava efekti vähentää alhaiselle hapetusasteelle tyypillistä pehmeyttä. Keskusatomien kovuuteen/pehmeeyteen vaikuttavat myös siihen kiinnittyneet ligandit, jotka voivat aiheuttavat nk. ligandisen efektin. Esimerkiksi B^{3+} on hyvin tunnettujen BF_3 - ja BH_3 -kompleksien keskusioni, joista ensimmäinen yhdiste on kova Lewis-happo jälkimmäisen ollessa pehmeä. Kovuusero johtuu siitä, että vetyionit pienentävät efektiivisesti boori-ionin varausta boraanikompleksissa. Tämä ilmiö on yleinen heikoille ligandeille, joihin keskusionin negatiivinen varaus siirtyy helposti. [41, 48, 49].

Taulukko 1. Pehmeiden ja kovien happojen sekä emästen luokittelu niiden kovuuden mukaan [40, 41, 48].

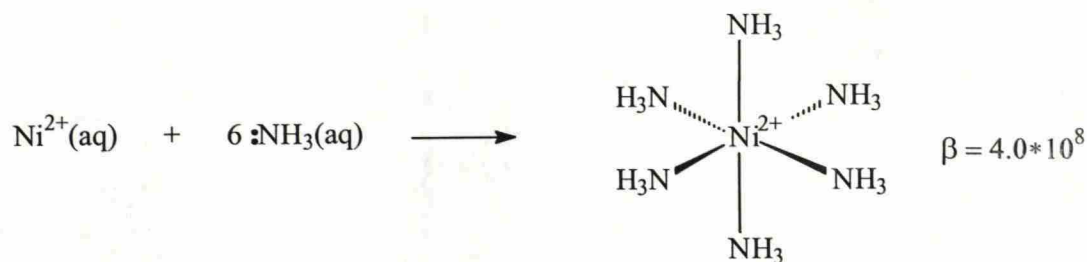
Happamuus kasvaa	HAPOT	EMÄKSET	Emäksisyys kasvaa
	<p>KOVAT:</p> $H^+, Li^+, K^+, Na^+, (Rb^+, Cs^+)$ $Be^{2+}, Be(CH_3)_2, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, (Ba^{2+})$ $Sc^{3+}, La^{3+}, Al^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO_2^{2+}, Pu^{4+}$ $Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO_3^{3+}, W^{6+}, WO_4^{4+},$ $Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ $BF_3, BCl_3, B(OR)_3, Al(CH_3)_3, AlCl_3, AlH_3, Ga^{3+}, In^{3+}$ $CO_2, RCO^+, NC^+, Si^{4+}, Sn^{4+}, CH_3Sn^{3+}, (CH_3)_2Sn^{2+}$ $N^{3+}, RPO_2^+, ROPO_2^+, As^{3+}$ $SO_3, RSO_2^+, ROSO_2^+$ $Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}$ HX	<p>KOVAT:</p> NH_3, RNH_2, N_2H_4 $H_2O, OH^-, O^{2-}, ROH, RO^-, R_2O$ F^-, Cl^- $CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$	
	<p>RAJATAPAUKSET:</p> $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{3+}, Pb^{2+}$ $Rh^{3+}, Rh^{2+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{2+}$ $B(CH_3)_3, GaH_3$ $R_3C^+, C_6H_5^+$ NO, Sb^{3+}, Bi^{3+} SO_2	<p>RAJATAPAUKSET:</p> $C_6H_5NH_2, C_5H_5N, C_5H_5^-, N_3^-, N_2$ NO_2^-, SO_3^{2-} Br^-, SCN^- (N:n toimiessa donorina)	
	<p>HEIKOT:</p> $CO(CN)_5^{3-}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}$ $Cu^+, Ag^+, Au^+, Ti^+, Cd^{2+}, Hg^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, CH_3Hg^+$ $BH_3, (BH_3)_2, Ca(CH_3)_3, GaCl_3, GaBr_3, GaI_3, Ti^+,$ $Ti(CH_3)_3$ CH_2 , karbeenit π akseptorit: trinitrobentseeni, kloraniili, kinonit, tetrasyanoetyleni, jne. $HO^-, RO^+, RS^+, RSe^+, Te^{4+}, RTe^+$ $Br_2, Br^+, I_2, I^+, ICN$, jne. $O, Cl, Br, I, N, RO^-, RO_2^-,$ M^0 (Metalli atomi)	<p>HEIKOT:</p> H^- $R^-, C_2H_4, C_6H_6, CN^-, RNC, CO$ $R_3P, (RO)_3P, R_3As$ $R_2S, RSH, RS^-, S_2O_3^{2-}$ I^-, SCN^- (S:n toimiessa donorina)	

HSAB periaatteen hyödyllisyys tulee ilmi happo-emäs aduktien stabiilisuuksien ennustamisessa, jonka mukaan pehmeät hapot suosivat sitoutumista pehmeisiin emäksiin, kun taas vahvat hapot suosivat sitoutumista vahvoihin emäksiin [48]. Tämä johtuu ioni-kovalenttisuus dualismista, joka ottaa huomioon kova-kova ja pehmeä-pehmeä vuorovaikutukset. Ionisidos suosii atomien tai ionien pientä kokoa ja suurta varausta, nämä ominaisuudet ovat tyypillisiä juuri kovalle hapoille ja emäksille. Toisaalta kovalenttinen sidos vaatii sidoksen muodostajilta samanlaista kokoa ja elektronegatiivisuutta [41].

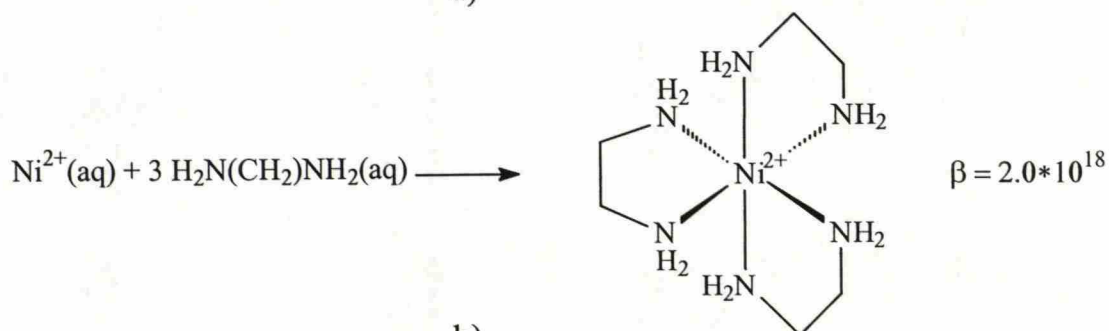
Koska monet pehmeät hapot eivät ole varautuneita, ne eivät myöskään osallistu ionisidoksen muodostamiseen. Heikkojen happojen ja emästen vuorovaikutukset voidaan selittää ainakin osittain van der Waalsin vuorovaikutuksilla, jotka ovat

riippuvaisia sidosten muodostajien polarisoituvuuksien tulosta. Nämä voimat ovat merkittävän suuria molempien osapuolten ollessa helposti polarisoituvia [41]. Vaikka HSAB periaate perustuu suurin osin empiirisiin havaintoihin se on erittäin hyödyllinen ennustettaessa siirtymämetallikompleksien sekä muiden yhdisteiden suhteellisia stabiilisuuksia [48].

Kelaattisella efektilä tarkoitetaan metalliatomien tai ionien ja monihampaisten ligandien eli kelaattien muodostamien koordinaatioyhdisteiden epätavallista stabiilisuutta verrattaessa niiden ekvivalenttisiin koordinaatioyhdisteisiin, jossa ligandit ovat yksihampaisia [48]. Stabiileimmat kelaattirenkaat ovat yleisesti viisijäsenisiä, koska tällöin sidoskulmat ovat 90° metalli-ioniin nähden, jolloin ne muodostavat komplekseja, jotka ovat tasomaisen neliön tai oktaedrin konformaatioissa. Ainoastaan konjugoituja kaksoissidoksia sisältävät kuusijäseniset kelaattirenkaat ovat stabiilimpia kuin viisijäseniset renkaat. Renkaat, joissa on enemmän kuin kuusi jäsentä ovat hyvin harvinaisia ja vain muutamat ligandit kuten esimerkiksi -CO_3^{2-} muodostavat nelijäsenisiä renkaita [37]. Kelaattisesta efektistä aiheutuva termodynaaminen stabiilisuus voidaan ymmärtää entropian muutoksella, entalpiatermin pysyessä lähes saman suuruisena. Kun kelaattisen ligandin ensimmäinen hammas on ”pureutunut” metalliseen keskusioniin, toisen hampaan efektinen pitoisuus kasvaa, koska kelaattiketjun ja täten myös toisen hampaan liikkuminen on rajoitettu metalli-ionin läheisyydessä olevaan tilavuuteen. Tämä kasvattaa ligandin ja metallisen keskusionin välille syntyvän toisen koordinaatiosidoksen muodostumisen todennäköisyyttä. Kelaattisen efektin voimakkuus näkyy selvästi kaaviossa 2, jossa kaksihampaisista kelaateista koostuvan tris(etyleenidiamidi) kompleksin yleinen stabiilisuuskertoimen β on noin kymmenen kertalukua suurempi, kuin yksihampaisista ammoniakkimolekyyleistä koostuvan heksa-ammiini kompleksin [48].



a)



b)

Kaavio 2. a) Nikkelin ja ammoniakkimolekyylien b), sekä nikkelin ja etyleenidiamidin muodostamat a) heksa-ammiini ja b) tris(metyleenidiamidi) kompleksit [48].

3.3 Koordinaatioyhdisteiden sovelluksia

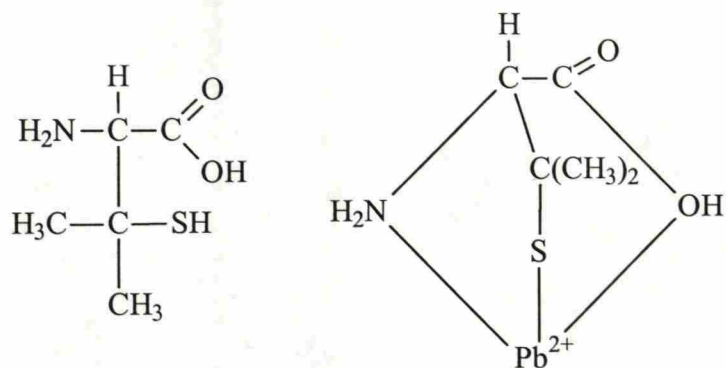
Koordinaatioyhdisteillä on useita sovelluksia. Suurin osa koordinaatiokemian sovelluksista hyödyntää kelaattista efektiä, mutta myös yksihampaisten ligandien komplekseja käytetään mm. kvalitatiivisessa analyysissä, kuparin(II) ja raudan(II) tunnistamisessa, väriaineissa, hopean ja kullan erottamisessa malmista, nikkelin puhdistuksessa ja mustavalkovalokuvien kiinnitysaineissa [48].

Myös metallia sisältävät polymeerikompleksit ovat herättäneet laajaa kiinnostusta maailmalla. Näistä sähköä johtavista polymeereistä on mahdollista kehittää uusia ennen näkemättömiä johtavia ja puolijohtavia materiaaleja mm. anturi- ja tunnistinteknologian sovelluksiin. Tällä hetkellä polyakryylinitriilistä ja

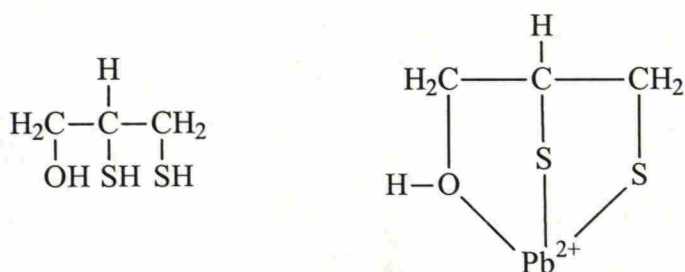
fenyyliformaldehydistä valmistettuja sähköä johtavia ohutkalvoja käytetään jo tunnistimien valmistusmateriaalina. Uusia mielenkiintoisia vielä tutkimuksen alla olevia polymeerikomplekseja ovat metallien ja poly-4-vinyylipyridiinin (P4VP) muodostamat metalliset polymeerikompleksit, josta mainittakoon tetraedrisessä konformaatioissa esiintyvä $[\text{Zn}(\text{P4VP})_2\text{Cl}_2]_n$ polymeerikompleksi sekä jo 13.b esitetty $[\text{Zn}(\text{P4VP})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]_n$ polymeerikompleksi [46].

Metalli-ionien kyky koordinoida ja vapauttaa ligandeja sekä niiden kyky hapettua ja pelkistyä tekee niistä myös hyvin käyttökelpoisia biologisissa systeemeissä. Esimerkiksi Fe^{2+} :n ja porfyriinien muodostamat ferrohemikompleksit toimivat eläimissä hapen kuljettajina sekä varastoina, välittäjinä elektronien siirtoreaktioissa, katalyytteinä sekä lääkeaineina. Myös muilla ensimmäisen rivin siirtymämetalleilla on monia biologisesti tärkeitä funktioita, jonka takia ne ovat tärkeitä myös ihmisten terveyden kannalta. Esimerkiksi mangaani on osallisena monissa entsyymaattisissa reaktioissa. Koboltti taas on tärkeä komponentti hiilivetyjen, rasvojen ja proteiinien aineenvaihduntaa säätelevässä B_{12} -vitamiinissa. Sinkki on insuliinin ja monien muiden entsyymien osakomponentti. Lisäksi myös kromilla ja kuparilla on monia biologisesti tärkeitä tehtäviä [47].

Terapeuttisia kelaatteja käytetään vasta-aineina raskasmetallimyrkytyksissä. Lyijymyrkytys johtaa proteiinien vajavaisiin tai epänormaaleihin toimintoihin, mutta häiriötila voidaan korjata kelaattisilla yhdisteillä kuten etyleenidiamiinitetra-etikkahapolla eli EDTA:lla (engl. ethylenediaminetetraacetic acid), brittiläisellä antilevisiitillä eli BAL:lla (engl. British anti-lewisite) tai penisilliiniamiinilla (engl. penicillamine). Koska EDTA ei ole selektiivinen kelaattinen ligandi, se kiinnittyy Pb^{2+} -kationin lisäksi myös elämän kannalta tärkeisiin kationeihin, kuten Mg^{2+} -, Fe^{2+} -, Cu^{2+} - ja Ca^{2+} -kationeihin. Tämän takia EDTA:n ovat syrjäyttäneen kuvassa 14. esitetyt raskasmetalleille selektiivisemmät rikkiä sisältävät brittiläinen antilevisiitti ja penisilliiniamiini [48].



a)



b)

Kuva 14. a) Penisilliniamiinin ja b) brittiläisen antilevisiitin vapaat ligandit sekä niiden muodostamat lyijykompleksit [48].

3.4 Sinkki koordinaatioyhdisteissä

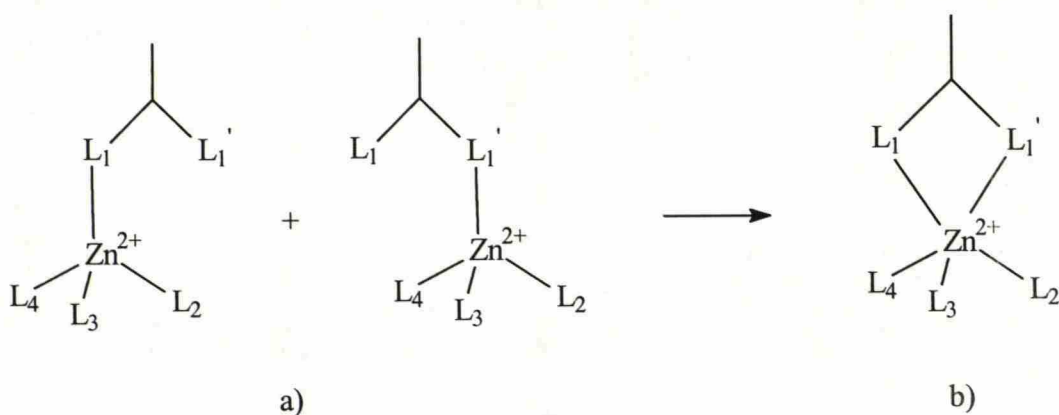
Kolmasosa proteiineista tarvitsee metalli-ioneita saadakseen oikean muodon sekä toimiakseen halutulla tavalla. Sinkki on raudan jälkeen yleisin metalli elävissä organismeissa ja se on kriittinen komponentti yli 300 proteiinissa. Näihin kuuluvat mm. metalloseeniproteaasit ja endostaatit, jotka ovat etulinjan syöpätutkimukseen kuuluvia proteiineja sekä isäntiä proteiinitermineidussa sinkkisormissa, jotka toimivat proteiini-proteiini sekä proteiini-nukleiinihappojen vuorovaikutusten välittäjinä. Lisäksi sinkki on osallisena geenien tulkinnassa, immuunivasteen ylläpidossa, kasvuhormonin valmistuksessa sekä erilaisissa kuljetusprosesseissa [50, 51]. Sinkillä on paljon hyviä ominaisuuksia verrattaessa

sitä muihin siirtymämetalleihin, minkä takia sinkin koordinaatioyhdisteitä tutkitaan ja käytetään biologisten systeemien lisäksi intensiivisesti myös muilla aloilla. Sinkin ominaisuuksiin kuuluvat mm. nopea ligandien vaihto, Lewis-happamuus, keskitason polarisoitavuus (HSAB-luokittelussa rajatapauksen happo), heikko aktiivisuus hapetus/pelkistys (redox) -reaktioihin sekä sinkin myrkytön luonne. Näiden ominaisuuksien takia sinkki on kiinnostava materiaali.

Sinkkikationi esiintyy tyypillisesti II^+ hapetusasteella, mutta myös Zn^{1+} kationisia yhdisteitä on raportoitu [52]. Zn^{2+} kationien on tavallisesti oletettu koordinoituvan neljästä kuuteen ligandiin. Yleisesti on oletettu, että viisi- ja kuusikoordinoituneet sinkkikompleksit käyttävät nelikoordinoituneita komplekseja korkeampienergisiiä $4s4p_x4p_y4p_z5s(4d)$ orbitaaleja. Rachel R. Roe *et al.* havaitsivat kuitenkin tutkimuksissaan että, Zn^{2+} -kationin koordinaatioluvulla ei ole merkitystä sinkkikationin ja ligandin välisen koordinaatiosidoksen pituuteen, kuten taulukosta 2. nähdään. Tämä osoittaa, että koordinaatiosidoksen luonne ei muutu ligandien määrän muuttuessa, jolloin viisi- ja kuusikoordinoituneita komplekseja voidaan käsitteellisesti pitää tetraedrisinä komplekseina, joilla on yksi tai kaksi ylimääräistä alternoivaa koordinaatiosidosparia. Tämä tarkoittaa, että koordinaatiosidokset miehittävät aina sinkin $4s4p^3$ -orbitaalit ja lisäksi yksi tai kaksi sinkin $4s4p^3$ -orbitaaleista pitää yllä kahta koordinaatiosidosta [51]. Esimerkiksi kuvan 15 sinkkikompleksi esiintyy koordinaatioluvulla viisi, jolloin yksi sinkin $4s4p^3$ -orbitaaleista vuorottelee sitoutumistaan kahden ligandin kesken, tämä ilmiö on havaittu proteiinin kiderakenteessa kaksihampaisena koordinoitumisena. Zn^{2+} -kationin poikkeuksellista luonnetta koordinoitua neliarvoisena tukevat myös Michael Hartmannin *et al.* Zn^{2+} -kationin ja vesimolekyylien kompleksoitumisen teoreettiset tutkimukset kaasufaasissa [51, 53].

Taulukko 2. Ligandien ja Zn^{2+} -kationien keskimääräiset etäisyydet sekä niiden keskihajonnat (Å). Tutkittujen ligandien lukumäärä on esitetty sulkeissa [51].

Koordinaatioluku	Zn-N	Zn-O	Zn-S	Zn-X
4	$2,1 \pm 0,2$ (162)	$2,2 \pm 0,2$ (155)	$2,3 \pm 0,1$ (115)	$2,2 \pm 0,2$ (432)
5	$2,1 \pm 0,1$ (12)	$2,1 \pm 0,1$ (33)	0	$2,1 \pm 0,1$ (45)
6	$2,1 \pm (1)$	$2,3 \pm 0,1$ (11)	0	$2,3 \pm 0,1$ (12)
Summa	$2,1 \pm 0,1$ (175)	$2,2 \pm 0,2$ (199)	$2,3 \pm 0,1$ (115)	$2,2 \pm 0,2$ (489)



Kuva 15. a) Vuorotteleva koordinaatiosidos ja b) kaksihampainen tetraedrinen koordinaatiosidos [51].

Hartmann *et al.* tutkivat tiheysfunktioaaliteoriaa (engl. density functional theory) eli DFT:a apuna käyttäen sinkki-vesikomplekseja, jotka ovat yleiseltä muodoltaan $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, missä n (=3-6) ja m (=0-2) edustavat vesimolekyylien määrää koordinaatio- ja liuoskehässä. Tutkimukset osoittavat, että kaasufaasissa kuuden suoraan sinkkiin koordinoituneen vesiatomin muodostama $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (22 VE) kompleksi on energettisesti 5,4 kcal/mol epäsuotuisampi konfiguraatio, kuin kuuden vesiatomin ja sinkin $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18 VE) kompleksi, jossa neljän suoraan koordinoituneen vesiatomin lisäksi Zn^{2+} kationi on vuorovaikutuksessa kahden koordinaatiokehän ulkopuolella eli ns. liuoskehässä olevan vesiatomin kanssa. Samalla tavoin viiden vesiatomin ja sinkin muodostama $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (20 VE) kompleksin energiataso on 1,6 kcal/mol

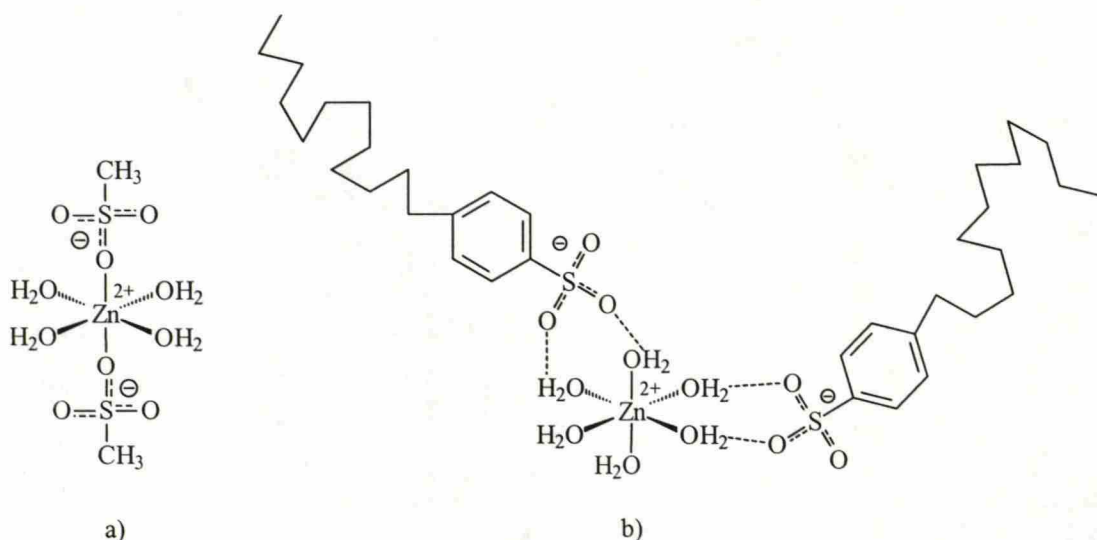
korkeammalla, kuin neljän suoraan Zn^{2+} -kationiin koordinoituneen ja yhden koordinaatiokehän ulkopuolisen vesiatomin muodostama $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi. Tämä viittaa siihen, että $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -kompleksi, jossa kaikki vesimolekyylit ovat koordinaatiokehän sisäpuolella on energeettisesti epäedullinen, minkä takia kompleksin voidaan olettaa vaivatta työntävän kaksi koordinoitua vesimolekyyliä liuoskehään [51, 53].

3.5 Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti

Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti ($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) on hygroskooppinen amfifiilinen molekyyli, joka hydratoi helposti sinkki-ionin ympärille kuudesta vesimolekyylistä koostuvan vesikehän. Näin syntyy $\text{Zn}(\text{DBS})_2 \cdot n$ ja veden muodostama $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot (\text{DBS}^-)_2$ -kompleksi. Samoin käyttäytyy myös sinkki-p-tolueenisulfonaatti ($\text{Zn}(\text{TS})_2$), joka hydratoituu huoneen lämmössä $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot (\text{TS}^-)_2$ kompleksiksi. Nämä koordinaatioluvulla kuusi esiintyvät sinkkikompleksit ovat selvässä ristiriidassa yllä mainittuun Zn^{2+} kationin neliarvoisen koordinaatioluonteen kanssa. Ristiriidan selittävät bulkkimaisten DBS^{1-} tai TS^{1-} anionien korvautuminen Zn^{2+} kationin koordinaatiokehästä kuudella vesimolekyyllillä, jolloin saadaan vähemmän jäykkä sidossysteemin, joka antaa molekyylien järjestyä termodynaamisesti stabiilimpaan tilaan [54]. Sen sijaan metyyliisulfonaatti on selvästi dodekyylibentseenisulfonaattia (DBS) ja p-tolueenisulfonaattia pienempi anioni, minkä takia se mahtuukin neljän vesimolekyylin kanssa Zn^{2+} -kationin koordinaatiokehään muodostamatta jännityksiä, jolloin molekyylit muodostavat $[\text{Zn}(\text{MS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -kompleksin [55]. Kuvassa 16 on esitetty metyyliisulfonaatti- sekä dodekyylibentseenisulfonaatti-sinkkikompleksien rakennekaaviot [55].

Zn^{2+} -kationin ja DBS -anionin keskinäiset vuorovaikutukset ovat näin ollen hyvin erilaiset verrattaessa hydratoitua ja vedetöntä $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:a. Vedettömässä $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:ssa Zn^{2+} -kationit ja DBS^{1-} -anionit muodostavat keskenään vahvat koordinaatiosidokset, jota HSAB periaate tukee Zn^{2+} -kationin ollessa

rajatapaushappo ja DBS^{1-} -anionin ollessa rajatapausmäs. Sen sijaan hydratoituneessa $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:ssa Zn^{2+} -kationien ympärille muodostunut vesikehä työntää suurikokoiset DBS^{1-} -anionit ulos Zn^{2+} -kationin välittömästä läheisyydestä, jolloin DBS^{1-} -sulfonyattiryhmät vetysitoutuvat Zn^{2+} -kationin koordinoimiin vesimolekyyleihin suhdeluvulla 1:2, kuten kuvan b) 16 on esitetty [54-56].

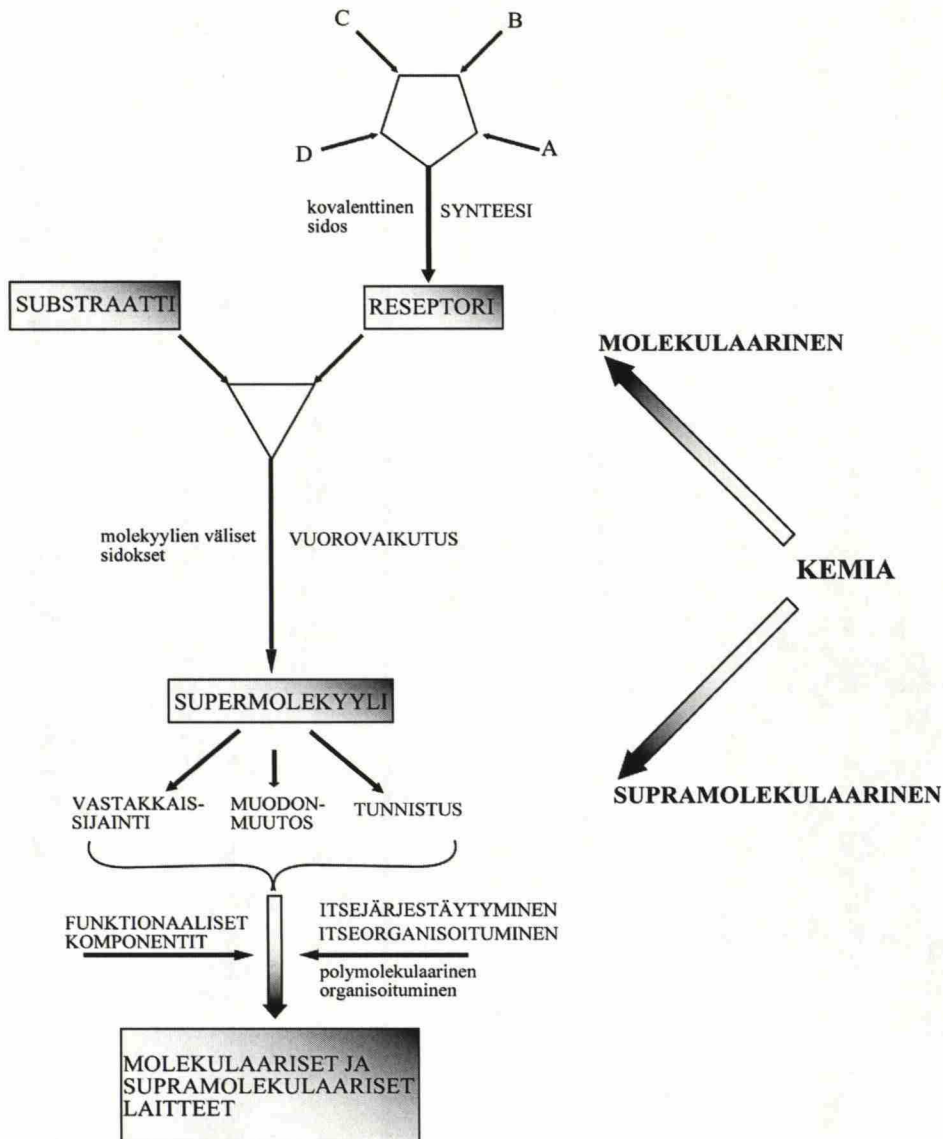


Kuva 16. a) metyyliisulfonaatin ja sinkin sekä b) dodekyylibentseenisulfonaatin ja sinkin [57] muodostamien kompleksien rakennekaaviot.

4 Supramolekulaarinen kemia ja itseorganisoituminen

Molekulaariset vuorovaikutukset muodostavat pohjan selektiivisiin tunnistuksiin, reaktioihin, siirtoihin, säätelyihin ja muihin samankaltaisiin biologisissa systeemeissä tapahtuviin prosesseihin. Näihin biologisiin tapahtumiin kuuluvat mm. substraattien reseptorimolekyyleihin sitoutumiset, entsyymaattiset reaktiot, proteiini-kompleksien muodostumiset, immunologisten vasta-aineiden syntymistä aiheuttavien aineiden ja vasta-aineiden yhteistoiminnot, geneettisten koodien kääntäminen sekä ”puhtaaksikirjoittamiset”, geeni-ilmaisujen säätelyt DNA-sidosproteiineilla, solutunnistukset jne. Juuri nämä nerokkaat korkean tehokkuuden, selektiivisyyden ja saannon omaavat biologiset tapahtumat ovat innoittaneet kemistejä synteettisten abioottisten systeemien suunnitteluun. Synteettinen kemia ei ole kuitenkaan rajoittunut samankaltaisiin systeemeihin kun biologiasta tunnetaan, vaan on mahdollista luoda uusia systeemejä ja keksiiä ennen näkemättömiä prosesseja [7].

Käsitteenä ja terminä supramolekulaarinen kemia esitettiin ensimmäistä kertaa vuonna 1978 Jean-Marie Lehnin toimesta, jolloin sen määriteltiin perustuvan molekulaaristen organisoitumisten ja molekyylien välisten sitoutumisten kemiaan. Se siis poikkeaa huomattavasti kovalenttisiin sidoksiin perustuvasta molekulaarisesta kemiasta. Supramolekulaarinen kemia on hyvin poikkitieteellinen tieteen ala, joka sisältää kemiallisia, fysikaalisia ja biologisia tunnuspiirteitä suurista kemiallisista kokonaisuuksista, jotka ovat rakentuneet heikoilla ei kovalenttisilla intermolekulaarisilla vuorovaikutuksilla toisiinsa sitoutuneista ja järjestäytyneistä molekyyleistä. Kaaviossa 3 on esitetty molekulaarisen ja supramolekulaarisen kemian osa-alueet, sekä niiden välinen yhteys [7].



Kaavio 3. Molekulaarisesta kemiasta supramolekulaariseen kemiaan [7].

Supramolekyyleille tunnusomaisia piirteitä ovat komponenttien ja superrakenteiden avaruudellinen järjestäytyminen, sekä molekyylien väliset komponentteja yhdessä pitävät sidokset. Supramolekyyliit omaavat tarkkaan määritellyt rakenteelliset, konformaationaaliset, termodynaamiset, kineettiset ja dynaamiset ominaisuudet. Supramolekyyleissä esiintyy useita erilaisia heikkoja vuorovaikutuksia, joita ovat esimerkiksi metalli-ioni koordinaatiosidokset, elektrostaattiset voimat, vetysidokset, van der Waalsin vuorovaikutukset, donori-akseptori vuorovaikutukset, jne. Näistä jokaisella on oma erilainen voimakkuus, suuntautuneisuus sekä riippuvuus etäisyydestä ja kulmasta. Molekyylien väliset

voimat ovat yleisesti ottaen huomattavasti heikompia kuin molekulaariset kovalenttiset sidokset. Näin ollen supramolekyylit ovat termodynaamisesti ja kineettisesti labiilimpia sekä dynaamisesti joustavampia, kuin yksittäiset molekyylit. Ja siksi voidaankin sanoa, että supramolekulaarinen kemia käsittelee pehmeitä sidoksia ja edustaa nk. ”pehmeää kemiaa” [7].

Supramolekulaarinen kemia voidaan jakaa kahteen laajaan osittain päällekkäiseen osa-alueeseen [7].

I Supermolekyylit

Molekyyleillä on hyvin määriteltyt jaksolliset oligomolekulaariset yksiköt, jotka ovat syntyneet molekulaariseen tunnistukseen pohjautuvassa reseptorin ja substraatin tai substraattien yhdistyessä.

II Supramolekulaarinen organisoituminen

Polymolekulaariset kokonaisuudet ovat suurista epämääräisistä komponenttien määrästä spontaanien yhdistymisten seurauksena muodostuneita spesifisiä faaseja, jotka ovat enemmän tai vähemmän mikroskooppisesti järjestäytyneitä, kun taas makroskooppiset ominaispiirteet riippuvat materiaalin erilaisista luonteista (kuten esimerkiksi ohutkalvot, kalvot, membraanit, rakkulat, misellit, mesomorfiset faasit, kiinteän tilan rakenteet, jne.). Näin ollen tämä lähestymistapa kattaa molekulaarisen yhdistymisen pienimmistä dimeeristä suurimpiin järjestäytyneisiin faaseihin.

4.1 Itsejärjestäytyminen ja itseorganisoituminen supramolekulaarisessa kemiassa

Molekyylien tunnistus on uusin kehityksen ja kiinnostuksen kohde supramolekulaarisen kemian alalla. Se antaa mahdollisuuden hallita ja kehittää supramolekyylien sekä niistä muodostuneiden kokonaisuuksien

rakennusprosesseja [58]. Ennen näitä itsejärjestäytymis- ja itseorganisoitumisprosesseja on pääosin tutkittu biologiassa ja fysiikassa. Supramolekulaarinen kemia kuitenkin tarjoaa tavat ja keinot tutkia ja soveltaa näitä prosesseja myös kemian näkökulmasta katsottuna [58]. Vaikka termit itsejärjestäytyminen ja itseorganisoituminen ovat kaksi eri käsitettä, niiden käyttö ei ole vakiintunut, ja niitä käytetään löyhästi erottamatta näiden välistä merkitystä [58].

J-M Lehnin mukaan termiä itsejärjestäytyminen voidaan käyttää evoluutiosta kohti avaruudellista järjestäytymistä, jossa pieni joukko atomeja tai niistä rakentuneita alikokonaisuuksia muodostavat spontaanin yhdistymisen kautta kovalenttisesti sitoutuneita molekyylitason tai laajoja ei kovalenttisesti vuorovaikuttavia supramolekyylitason kokonaisuuksia [58]. Itseorganisoitumista voidaan puolestaan pitää järjestelmällisinä itsejärjestäytymisinä systeemissä, jossa spontaanin järjestyksen muodostuminen on joko ajan, paikan tai niiden molempien funktio, kattaen avaruudellisen eli rakenteellisen ja ajallisen järjestyksen tasapainotilan stabiileille sekä epätasapainotilan hajaantuville rakenteille. Tämä käsittää kuitenkin ainoastaan ei kovalenttisiin vuorovaikutuksiin perustuvan supramolekulaarisen tason, jossa monikomponenttiset supramolekulaariset organisoitumiset ja niiden aiheuttamat pitkäkantoiset järjestykset johtavat polymolekulaariseen järjestäytymiseen [58].

4.1.1 Itsejärjestäytyminen

Ei kovalenttiset vuorovaikutukset näyttelevät tärkeää roolia luonnossa esiintyvien makromolekyylien sekundääristen ja tertiääristen rakenteiden kontrolloimisessa. Kuitenkin näiden esim. polypeptideissä, polynukleotideissa ja polysakkarideissa esiintyvien vuorovaikutusten hyödyntäminen synteettisten supramolekyylien molekulaarisissa itsejärjestäytymisissä sekä niiden hallinnassa on suhteellisen nuori polymeeritieteen ala. Yhdistämällä orgaanisen ja bio-orgaanisen kemian alat synteettisen polymeerikemian alan kanssa, voidaan valmistaa itsejärjestäytyviä polymeerisiä molekyylejä, jotka hyödyntävät molekyylien sisäisiä ja niiden välisiä

sidoksia. Juuri näihin vuorovaikutuksiin kuuluvat vety- ja koordinaatiosidokset sekä muut heikot reversiibelit vuorovaikutukset [59]. Yleisesti orgaaniset kemistit tarkastelevat koordinaatiokemiaa Lewis-happojen ja -emästen kemiana, joiden vuorovaikutukset sijoittuvat energeettisesti ja funktionaalisesti samaan kategoriaan vahvojen vetysidosten kanssa. Sen sijaan epäorgaanikot näkevät koordinaatiokemian kovalenttisiin sidoksiin perustuvana kemiana, jolloin metallien ja pääryhmien elementtien sitovia vuorovaikutuksia pidetään loogisena hiilen, hapen, typen, vedyn, fosforin ja rikin rajoittaman kovalenttisen kemian laajennuksena. Kummatkin näistä rajoittuneista näkökulmista sopivat koordinaatioyhdisteille tyypillisten sidosten tarkasteluun [60]. Koordinaatiokemiassa esiintyviä monimutkaisia rakenteita voidaan myös verrata biologiassa tavattuihin rakenteisiin, jos itsejärjestäytymisprosesseissa muodostuneita koordinaatiosidoksia tarkastellaan samassa valossa, kuin biologisten prosessien seurauksena syntyneitä heikosti sitovia intra- tai intermolekulaarisia vuorovaikutuksia. Tämän takia termiä ”itsejärjestäytyminen” käytetään yleisesti molekyylien spontaanien ei kovalenttisesti yhteenliittyvien kolmidimensionaalisia rakenteita muodistavien järjestäytymisprosessien yhteydessä [8]. Vaikka koordinaatiosidokset ovat suuntautuneita ja vaikka niiden sidosenergiat ovat huomattavasti voimakkaampia (10-30 kcal/mol), kuin biologisten systeemien heikot vuorovaikutukset (0,6-7 kcal/mol), ovat ne kummatkin luonteeltaan ei-kovalenttisia [8].

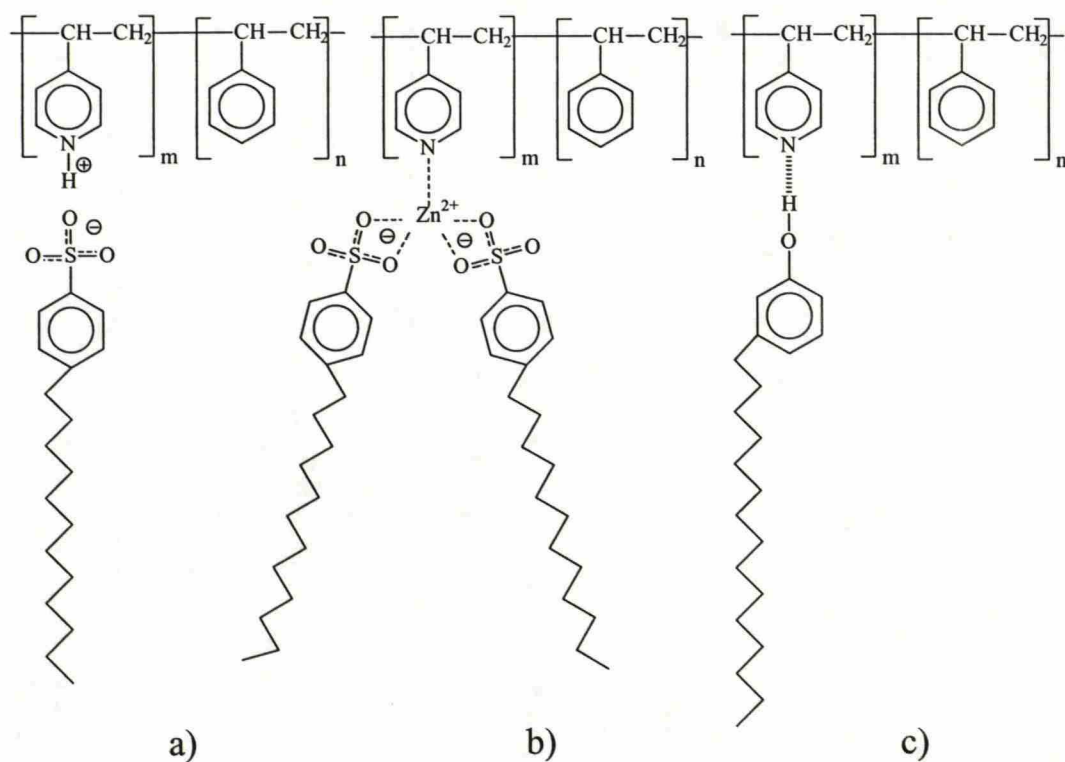
Itsejärjestäytymisen on osoitettu olevan kriittinen tekijä elämän evoluutiossa, lisäksi se on olennainen osa myös biosynteesiprosessia. Näin tärkeitä osia biologisissa systeemeissä näyttelevät prosessimekanismit tarjoavat monia etuja verrattuna vaihtoehtoisin mekanismeihin, joihin lukeutuvat mm. kovalenttisiin sidoksiin perustuvat molekyylien ja makromolekyylien väliset vuorovaikutukset. Näitä etuja ovat mm. rakenteellisten virheiden minimointi molekulaarisissa kokonaisuuksissa, perustuen virheellisten alikokonaisuuksien seulontaan itsejärjestäytymisprosessien yhteydessä, lisäksi yksinkertaistettu, nopea ja vakaa ei-kovalenttisista vuorovaikutuksista rakentuvan lopputuotteen muodostumisprosessi on energeettisesti edullinen. Vaikka nämä edut ovat esitetty

biologisia prosesseja silmällä pitäen ne ovat niin ikään voimassa myös synteettisissä supramolekulaarisissa systeemeissä [59].

4.1.2 Itseorganisoituminen

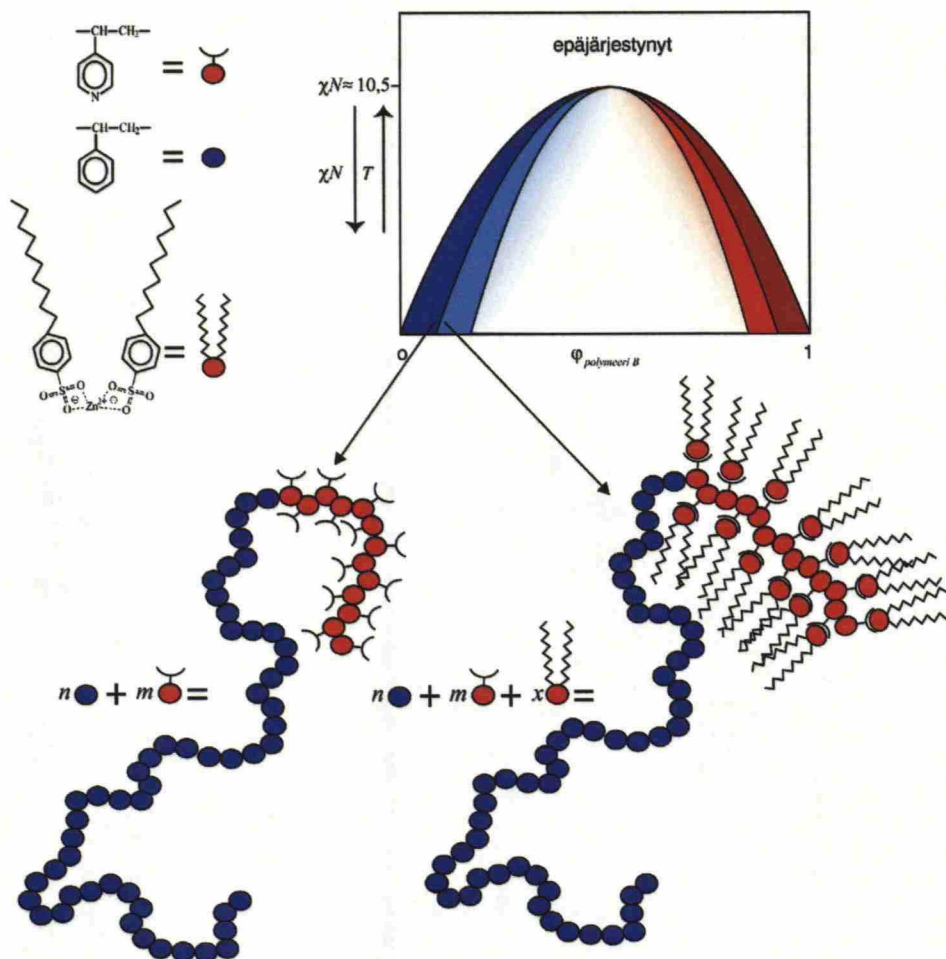
Kuten aikaisemmin todettua, heikkoja vuorovaikutuksia voidaan hyödyntää supramolekyylien kemiallisissa synteeseissä. Koordinaatiosidoksien lisäksi näihin vuorovaikutuksiin lasketaan vetysidokset sekä muut heikot reversiibelit vuorovaikutukset, jotka ovat siis merkittävässä asemassa suunniteltaessa esimerkiksi uusia polymeerisiä rakenteita. Usein näiltä vuorovaikutuksilta puuttuu kuitenkin suuntautuneisuus, mikä johtaakin monissa tapauksissa mikrofaasierottuneisiin tai verkottumisen aiheuttamiin geelityyneisiin rakenteisiin [59].

Kappaleessa 2.2.3 esitettiin, että kaksilohkokopolymeerien muodostamia itseorganisoituvia rakenteita on mahdollista manipuloida lohkojen tilavuusosuuksien suhteita säätelämällä. Samankaltaisia rakenteiden räätälöimismahdollisuuksia tarjoavat myös kampamaiset oksaskopolymeerit sekä osa monilohkokopolymeereistä ja lohkokopolymeeritähdistä, joiden rakenteet koostuvat useasta joustavasta lohkoista, mutta kuitenkin vain kahdesta kemiallisesti toisistaan eroavasta lohkoista. Näiden polymeerien faasikäyttäytyminen on myös pääpiirteissään samankaltaista kuin kaksilohkokopolymeereillä, joskin niiden yksityiskohtaisissa käyttäytymisissä löytyy poikkeavuuksia [61]. Kampamaisten oksaskopolymeerien kaltaisia rakenteita voidaan myös valmistaa mm. kuvassa 17 esitettyjen ei kovalenttisiin fysikaalisiin vuorovaikutuksiin kuuluvien ioni-, koordinaatio- ja vetysidosten avulla [61].



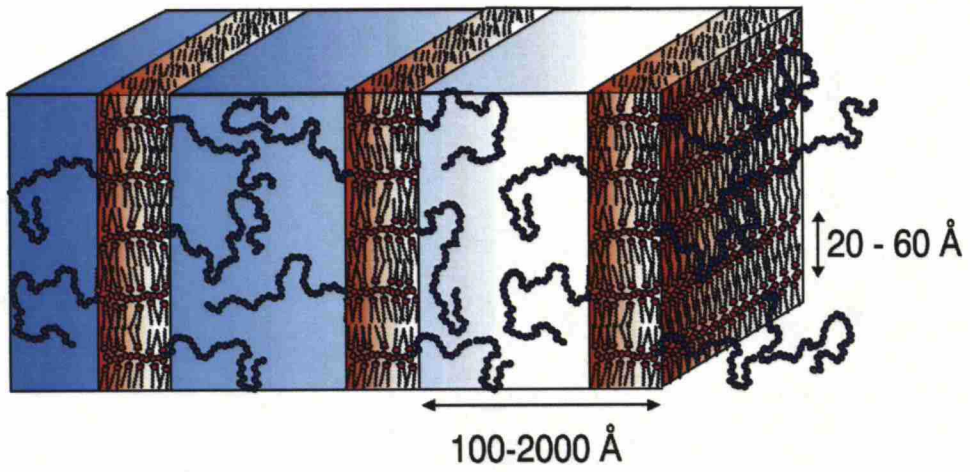
Kuva 17. Fysikaalisiin vuorovaikutuksiin kuuluvien a) ioni- [61], b) koordinaatio- [62] ja c) vetysidosten [63] avulla oksastetut lohkokopolymeerit. Kuvassa 17.b ei ole huomioitu koordinoitunutta vettä.

Nämä itseorganisoituvat molekulaarisen räätälöinnin tuloksena syntyneet lohkokopolymeeri-amfifiili kompleksit ovat kahden erilaisen alikokonaisuuden itsejärjestäytyneitä supramolekyyleiksi luokiteltavia rakenteellisia kokonaisuuksia [61]. Tämänkaltaisten supramolekyylien itseorganisoituvia rakenteita voidaan säädellä lohkopituuksien lisäksi muuttamalla kompleksoitumisastetta (kuva 18) [63].



Kuva 18. Kaksilohkokopolymeerin ja amfifiilin itsejärjestäytyminen supermolekyyleiksi. Tämän kaltaisten supramolekyyliden rakenteellista itseorganisointia voidaan hallita lohkojen pituuksia ja kompleksoitumisastetta säätelämällä.

Kuvan 18 tapauksessa itsejärjestäytyminen tapahtuu $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n sinkkikationin ja pyridiinin typpiatomin vapaan elektroniparin muodostaessa koordinoituneen sidoksen [62]. Tämän tyyppinen itsejärjestäytyminen, jota myös molekyylitason tunnistukseksi kutsutaan, luo mahdollisuudet rakentaa tarkasti määriteltyjä supermolekyyleiksi kutsuttuja kompleksikonaisuuksia, jotka voivat edelleen itseorganisoidua esimerkiksi kuvan 19 kaltaiseksi hierarkkiseksi lamelleja lamelleissa rakenteiksi [61]. Tämän ovat osoittaneet mm. Ruokolainen *et al.* [63, 64]. Muita mahdollisia hierarkkisia rakenteita ovat lamelleja palloissa, palloja lamelleissa, lamelleja sylintereissä ja sylintereitä lamellissa [63].



Kuva 19. Skemaattinen esitys hierarkkisesta lamelleja lamellissa rakenteesta [63].

5 Nanohuokoisten materiaalien valmistustapoja

Polymeerit tarjoavat ainutlaatuisia etuja materiaalien nanoskaalan rakenteellisessa kontrolloinnissa, koska bulkkimateriaaleissa olevien polymeeriketjujen tyypillinen pituuskaala on juuri tätä kokoluokkaa. Lisäksi polymeerien helppo prosessoitavuus lisää kiinnostusta polymeereistä pohjautuviin nanorakenteisiin. Näiden materiaalien etujen takia materiaalien tutkimiseen käytetään globaalisesti huomattavan suuri määrä akateemisia resursseja: Tavoitteena on hallita, valmistaa ja käyttää näitä polymeerisiä nanorakenteita [10].

Maailmalla on herännyt myös laaja kiinnostus syntetisoida erilaisia supramolekulaariseen koordinaatiokemiaan perustuvia kokonaisuuksia, joiden tarkasti määritellyt ontelomaisia rakenteita hyväksi käyttäen olisi mahdollistaa valmistaa nanohuokoisia materiaaleja [60].

Tyypillistä näille polymeerisille sekä supramolekulaariselle materiaaleille on suuri onkaloiden kokonaistilavuus sekä suuri sisäinen pinta-ala. Juuri nämä, sekä monet muut ominaisuudet luovat mahdollisuudet käyttää näitä materiaaleja monissa potentiaalisissa sovelluksissa [60]. Tämän kaltaisia järjestäytyneesti mesohuokoisia materiaaleja, joiden huokoskoot ovat nanoluokkaa voidaan käyttää mm. koko ja muoto selektiivisinä separaattoreina, lääkeainevapauttajina, absorboivina aineina sekä katalyyttien, sensorien ja syntetisoitavien komposiittimateriaalien substraatteina. Lisäksi materiaalit, joiden huokoskoko 50 nm ja 10 μm välillä ovat varsin potentiaalisia materiaaleja fotonikan ja optoelektronikan applikaatioissa [65].

5.1 Urasyövytys

Useat yhtiöt, mm. Nuclepore ja Poretics valmistavat kaupallisesti urasyövytyksellä (engl. track-etch) valmistettuja mikro- ja nanohuukoisia polymeerimembraaneja [66]. Urasyövytysprosessissa polymeeriohutfilmiä pommitetaan kollimoidulla sädesuihkulla, jolloin korkeaenergiset ytimien halkeamisreaktiossa syntyneet hiukkaset synnyttävät samankaltaisia vauriokuvioita polymeerifilmin pinnalle. Pommituksessa syntyneet vauriourat etsataan eli syövytetään emäksellä väkevöitetillä vesiliuoksella [66]. Näin saadaan aikaan harvassa olevia ja epätasaisesti järjestäytyneitä huonon suuntautuneisuuden omaavia sylinterimäisiä reikiä [67]. Syövytyksessä syntyneiden reikien halkaisijoita voidaan säädellä muuttamalla syövytysaika, etsausliuoksen pitoisuutta tai lämpötilaa. Membraanin huokostiheyteen tai itse asiassa huokosjakaumaan vaikuttaa sädesuihkulle altistettu aika [68]. Näiden sylinterien tai sivuprofiililtaan pikemminkin sikarin muotoisten huokoisten geometrinen muotojen aiheuttajaksi on ehdotettu filmiin törmäävien ytimien hiukkasten generoimia sekundäärisiä elektroneja, jotka vaurioittavat filmin sisäosia [66, 68]. Tavallisesti näiden membraanien valmistuksessa käytetään polykarbonaattia, vaikka monet muutkin polymeerit soveltuisivat urasyövytysprosessiin [66]. Tällä metodilla valmistettujen membraanien funktionalisointia ovat harrastaneet mm. Martin *et al.* [69], joiden laboratoriossa on osoitettu, että kultapinnoitetut huokoisten seinämät voidaan päällystää ionisoituvilla tioleilla kemiallista adsorptiota hyväksi käyttäen. Valitsemalla ammonium-, karboksyylihappo- tai nämä molemmat ryhmät sisältävä tioli, saadaan aikaan ioniselektiivisiä membraaneja, joista viimeiseksi mainitun ionien varaukseen perustuvaa selektiivistä läpäisyä voidaan kontrolloida pH-tasoa muuttamalla [68].

5.2 Kaksilohkokopolymeerien degradointi ja selektiivinen syövytys

Asymmetrisistä kaksilohkokopolymeereistä muodostuneiden rakenteiden selektiivinen syövytys on helppo ja tehokas tapa valmistaa tiheästi ja samalla tarkasti järjestäytyneitä nanohuokosia materiaaleja [67]. Russell *et al.* ovat käyttäneet tätä menetelmää PS:stä ja polymetyylimetakrylaatista (PMMA) valmistettujen PS-lohko-PMMA kaksilohkokopolymeeri ohutkalvojen valmistuksessa. Ohutkalvo valmistetaan satunnaiskopolymeeri pinnoitetulle piikiekolle, ts. ohutkalvo valmistetaan fysikaalisesti ”neutraalille” pinnalle. Käsittelyn alussa sähkökentässä tehty lämpökäsittely eli nk. anniilauks suoritetään kummankin polymeerilohkon lasittumislämpötilojen yläpuolella, mutta kuitenkin polymeerin sulamislämpötilojen alapuolella. Anniilauksen yhteydessä polymeerit pääsevät virtaamaan, jolloin tasapainorakenteiden rajapinnat selkeytyvät termodynaamisten voimien ajamana ja samalla sylinterit orientoituvat sähkökentän kenttäviivojen suuntaisesti. Seuraavassa vaiheessa filmi altistetaan ultraviolettisäteilylle, joka aiheuttaa sylinterifaasissa olevien PMMA ketjujen pilkkoutumista ja matriisifaasina olevien PS-ketjujen ristisilloittumista. Tämän jälkeen degradoitu PMMA-faasi on helposti poistettavissa happosyövytyksen avulla. Näin saadaan aikaan nanohuokoinen PS-filmi, jonka huokoskoko on kymmenien nanometrien suuruusluokkaa [10]. Tällä menetelmällä valmistettujen ohutkalvon tyhjät sylinterit voidaan täyttää mm. ferromagneettisilla metalleilla sähkökemiallista saostusta hyväksi käyttäen. Näin saadaan erittäin tiheästi ja säännöllisesti järjestäytyneitä magnetoitavia putkia sisältäviä materiaaleja, joita voidaan käyttää mm. tietojen tallentamiseen [10].

5.3 Supramolekyyliaggregaattien polymerointi

Beginn *et al.* ovat valmistaneet nanohuukoisia materiaaleja kiteytymisen ja supramolekyylien aggregaation avulla [1]. Tässä valmistustavassa kiilamaiset kruunueetterikärkiset amfiifiilit järjestäytyvät supramolekulaarisiksi

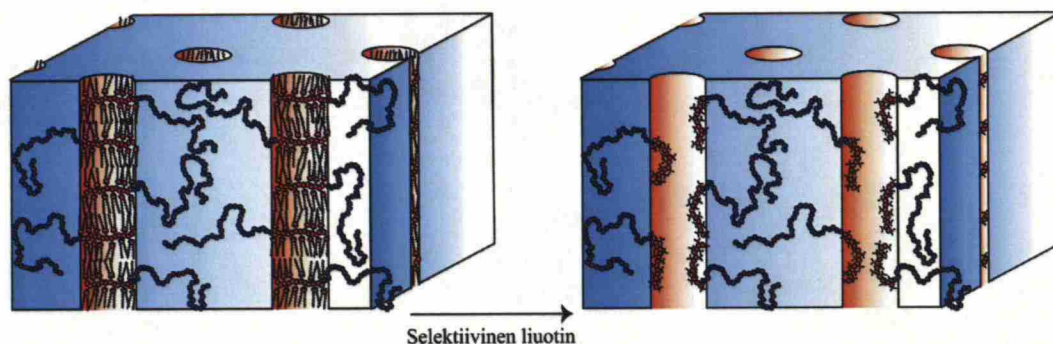
sylinterimäisiksi rakenteiksi, joiden muodostamat aggregaatit kiteytyvät epäsäännöllisiksi verkostoiksi. Sylinterin ulkokuoressa olevat polymeroitavat ryhmät voidaan kopolymeroida monomeerisen liuottimen avulla kuitenkin muuttamatta aggregaattien rakennetta, jolloin saadaan aikaan polymeerimatriisin upotettuja ja kovalenttisesti kiinnittyneitä sylintereitä [70]. Sylinterien keskellä sijaitsevat polaariset ja alkalimetalliselektiiviset kruunueetterit tekevät näistä sylintereistä ioniselektiivisiä kanavia ja näin ollen tällä menettelytavalla voidaan valmistaa myös funktionaalisia membraaneja. Tosin näiden membraanien ionikuljetusarvot ovat verrattain matalat, johtuen supramolekulaaristen kanavien orientoitumattomuudesta [6]. Nämä supramolekulaariset kanavat voidaan kuitenkin orientoida pintaenergioita hyväksi käyttäen. Tällöin membraaneihin saadaan huomattavasti paremmat ionien kuljetusominaisuudet [71].

5.4 Supramolekyylien itseorganisoituminen

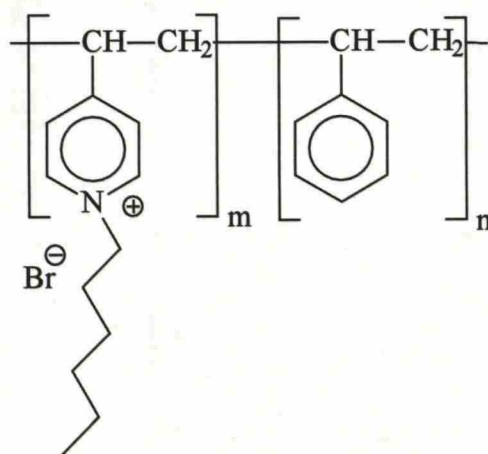
Nanohuokosia materiaaleja voidaan valmistaa myös itseorganisoituvia lohkopolymeeri-amfiifiili -supramolekyyliä hyväksi käyttäen. Kuten aikaisemmin todettua, tämän kaltaiset supramolekyyliit voidaan räätälöidä itseorganisoitumaan pitkäkantoisesti järjestäytyneiksi ja tiheästi pakkautuneiksi sylintereitä sisältäviksi periodisiksi rakenteiksi. Lisäksi näiden lähes identtisen kokoisten ja muotoisten sylinterien halkaisijat ovat helposti säädeltävissä [11].

Koska oksastetut lohkopolymeeri-amfiifiili -supramolekyylien heikot fysikaalisten vuorovaikutukset ovat reversiibeileitä, amfiifiilit voidaan poistaa systemaattisesti selektiivisen liuottimen avulla, kuten kuvassa 20 on periaatteellisesti esitetty. Tällöin sylinterit saadaan ontoiksi putkiksi, joiden seinämiä päällystävät vapaan koordinaatiopaikan omaavat lohkokopolymeerin ketjut. Näiden ketjujen konformaatiota voidaan muunnella liuottimen avulla ja lisäksi vapaat koordinaatiopaikat mahdollistavat erilaisten funktionaalisten molekyylien kiinnittymisen [11]. Näihin paikkoihin voidaan esimerkiksi koordinoita pH-sensitiivisiä molekyyliä, joiden avulla nanohuokosiin materiaaleihin saadaan

pH-kontrolloitava varausselektiivinen molekyylien ja ionien erotteluominaisuus [68]. Tätä menetelmää hyväksi käyttäen on mahdollista valmistaa myös mikro-organismeja tuhoavia nanohuukoisia materiaaleja. Tällöin P4VP-lohko *N*-alkyloidaan nitrometaanin ja heksyylibromidin liuoksella, jolloin saadaan aikaan antiseptisiä materiaaleja [72]. Kuvassa 21 on esitetty heksyylibromattu PS-lohko-P4VP [72].



Kuva 20. Skemaattinen esitys amfifiliin poistosta [11].



Kuva 21. Hyödyntämällä heksyylibromatun PS-lohko-P4VP:n antiseptisiä ominaisuuksia, on mahdollista valmistaa mikro-organismien kasvualustoiksi kelpaamattomia materiaaleja [72].

6 Karakterisointimenetelmät

6.1 Fourier-infrapunaspektroskopia

Fourier-infrapunaspektroskopia eli FTIR-spektroskopia (engl. Fourier transformation infrared spectroscopy) on yleisimpiä analyysimenetelmiä kemiassa. FTIR-spektroskopia perustuu sähkömagneettisen säteilyn spektrissä näkyvän valon ja mikroaaltojen säteilyalueiden väliin sijoittuvan infrapunasäteilyn erilaisiin absorptio-ominaisuuksiin molekyyleissä [73, 74]. Molekyyleihin kohdistetaan 2,5-25 μm aallonpituuden sähkömagneettista säteilyä. FTIR-spektroskopiassa absorptiot ilmaistaan aallonpituuden käänteislukujen eli aaltolukujen ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) funktiona, joka on suoraan verrannollinen vibraatiotilojen energiatasoihin [73, 75]. Näin ollen aaltoluku on siis suoraan verrannollinen atomin suhteelliseen massaan, sidosten suhteellisiin voimakkuuksiin ja atomin geometriaan [74]. Absorptiot, jotka tapahtuvat $4000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ alueella liittyvät vibraatiotilojen muutoksiin yksittäisissä sidoksissa. Absorptiot, jotka ovat $1250\text{--}667\text{ cm}^{-1}$ eli ns. sormenjälki-alueella, liittyvät monimutkaisiin vibraatio- ja rotaatioenergian muutoksiin molekulaarisissa kokonaisuuksissa [73]. Vaikka molekyylit antavat tunnusomaiset piirteensä koko FTIR-spektrin alueelle, tietyt atomiryhmät absorboivat tiettyjä IR-aaltojen pituuksia ja antavat näin hyvin tunnistettavia absorptiopiikkejä lähes samalle taajuudelle riippumatta molekyylin rakenteellisesta kokonaisuudesta. Juuri nämä molekyylistä riippumattomat tunnusomaiset absorptiopiikit antavat tärkeää rakenteellista informaatiota nopeasti ja luotettavasti, verrattaessa niitä yleisesti tunnettujen atomiryhmien tunnusomaisiin absorptiopiikkeihin [74].

Atomiryhmän sisäisten sidosten suhteellisiin voimakkuuksiin ja täten myös absorptiopiikkien sijainteihin vaikuttavat sidoksia muodostavien atomien elektronitiheydet, joihin välillisesti vaikuttavat myös atomiryhmiin vuorovaikutuksissa olevat atomit tai atomiryhmät [76]. Näistä vuorovaikutuksista

johtuvat absorptiopiikkien paikat voivat vaihdella jopa useita satoja cm^{-1} [77]. Absorptiopiikin siirtyessä korkeammalle aaltoluvulle siirtymästä puhutaan sinisiirtymänä, ilmaisua punasiirtymä käytetään absorptiopiikin siirtyessä pienemmälle aaltoluvulle [38]. Nämä siirtymät kertovat muutoksesta sidoksen voimakkuudessa. Koska aaltoluvut ovat suoraan verrannollisia vibraatiotilojen energiatasoihin, sinisiirtymä ilmaisee sidoksen voimistumisesta ja lyhenemisestä, kun taas punasiirtynyt sidos on heikentynyt ja pidentynyt [76]. Näitä siirtymiä aiheuttavat mm. koordinoitunut metalliatomit, jotka ligandiin takaisin sitoutuessa (engl. backbonding) luovuttavat sekä koordinaatiosidokselle että itse ligandille elektronitiheyttään. Typpi puolestaan vetysitoutuessaan aiheuttaa vedyn elektronitiheyden laskun, jolloin kovalenttisesti vetyyn sitoutuneen atomin ja vedyn sidos pitenee ja heikkenee [77].

Puna- tai sinisiirtyneiden ja tunnusomaisten intensiteettioppiikkien keskinäisiä suhteita vertaamalla voidaan myös määritellä mm. koordinaatiosidoksellisen näytteen kompleksoitumisaste [38].

6.2 Röntgensäteilyn pienkulmasironta

Röntgensäteilyn pienkulmasironta (engl. small angle x-ray scattering), josta yleisesti käytetään lyhennettä SAXS, on tyypillinen ns. pehmeiden kondensoituneiden materiaalien (engl. soft condensed matter) analysoinneissa käytetty tutkimusmenetelmä. Nämä materiaalit, jotka koostuvat suurista molekulaarisista kokonaisuuksista, joita myös mesoskooppisiksi (keskikokoisiksi) molekyyleiksi kutsutaan, käsittävät mm. polymeerit, kolloidiset ja pinta-aktiiviset misellit muodostavat juuri SAXS mittauksille sopivassa kokoskaalassa järjestäytyneitä rakenteita [78]. Lisäksi röntgensäteilyn pien- sekä laajankulmansironnan (engl. wide angle x-ray scattering) eli WAXS:n sironta on juuri sopivaa tutkittaessa dynaamisia prosesseja kuten kiteytymistä, mekaanista deformaatiota, kemiallista reagoimista, jne. [79].

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}, \quad (7)$$

missä q = sirontavektorin pituus
 θ = sirontakulman puolikas
 λ = aallonpituus.

Kaava 7 voidaan esittää Braggin lain avulla kaavan 8 muodossa. Tämän kaavan avulla voidaan selvittää sirontavektoriin muodostuvien intensiteettimaksimien ilmaisevat nanorakeelliset periodisuudet kokoineen. Näiden tietojen pohjalta näytteen morfologia voidaan identifioida yksiselitteisesti [9]. Polymeerien tapauksissa kertalukumaksimien intensiteetit ovat yleensä niin heikkoja, että rakenteiden tunnistuksen apuna käytetään läpäisyelektronimikroskopiaa.

$$d = \frac{2\pi}{q^*}, \quad (8)$$

missä d = heijastavien alueiden välinen etäisyys
 q^* = intensiteettimaksimi.

Hitaalla haihdutuksella, anniilauksella, virtaus- tai sähkökentän avulla orientoiduista näytteistä voidaan saada lisäinformaatiota ottamalla diffraktiokuvio monesta eri suunnasta näytettä. Esimerkiksi kohdistamalla röntgensäde orientoidun lamellaarisen näytteen kerroksien suuntaisesti saadaan Braggin lain mukaisesti intensiteetti maksimit kohtiin q^* , $2q^*$, $3q^*$, $4q^*$, $5q^*$, ..., missä q^* ilmaisee ensimmäisen intensiteettimaksimin sijainnin [9]. Sen sijaan mitattaessa näytettä kohtisuoraan lamellaarisia tasoja, sirontavektoriin ei synny intensiteettimaksimeja ja kappale näyttää isotrooppiselta. Heksagonaalisesti pakkautuneiden sylinterirakenteiden sironta intensiteettimaksimit esiintyvät suhteella q^* , $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{7}q^*$ ja $\sqrt{9}q^*$. Muototekijöistä johtuen intensiteettimaksimi $\sqrt{4}q^*$ puuttuu heksagonaalisesti järjestäytyneistä sylinterirakenteista

systemaattisesti. BCC hilajärjestyksessä olevien pallojen rajapinnat sirottavat intensiteettimaksimit suhteella $q^*, \sqrt{2} q^*, \sqrt{3} q^*, \sqrt{4} q^*, \sqrt{5} q^* \dots$ [19].

6.3 Lämpäisyelektronimikroskopia

Historiallisesta näkökulmasta katsottuna lämpäisyelektronimikroskooppi (engl. transmission electron microscope) eli TEM kehitettiin optisen mikroskoopin jatkeeksi, jossa kuvan resoluutiota δ rajoittaa näkyvän valon aallonpituus kaavan 9 mukaisesti [83].

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \sin \beta}, \quad (9)$$

missä μ = väliaineen heijastuskerroin.

Approksimoimalla $\mu \sin \beta$ yhdeksi ja käyttämällä vihreän valon aallonpituutta (550 nm) optisella mikroskoopilla on mahdollista saavuttaa noin 300 nm resoluutio. Alkuaikoina TEM:n kehittämisen ajavana voimana oli teoreettinen mahdollisuus saavuttaa atomitasoa pienempi resoluutio, perustuen elektronin atomia pienempään kokoon. De Broglien yhtälön mukaan elektronin aallonpituus on kääntäen verrannollinen elektronin kiihdytysjännitteen neliöjuureen, kaavan 10 mukaisesti [83, 84].

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2meU}}, \quad (10)$$

missä λ = aallonpituus (m).
 h = Planckin vakio (Js)
 m = elektronin massa (kg)
 e = elektronin varaus (C)

U = jännite, johon elektronit altistetaan (V).

De Broglien kuuluisa yhtälö osoittaa myös, että elektronin aallonpituus on kääntäen verrannollinen elektronin kineettisen energian E neliöjuureen. Jättämällä relativistinen efekti huomioitta saadaan kaavan 11 mukainen yhtälö [83].

$$\lambda \approx \frac{1,22}{E_k^{1/2}}, \quad (11)$$

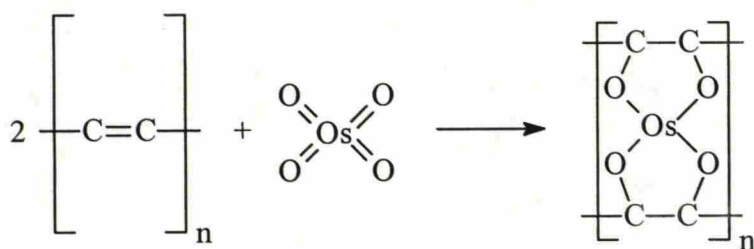
missä λ = aallonpituus (nm).

E_k = elektronin kineettinen energia (eV).

Siten käyttämällä elektronimikroskoopissa 200 kV kiihdytysjännitettä elektronilla on noin 200 keV kineettistä energiaa ja sen aallon pituus on noin 0,0027 nm. Saavutettu resoluutio ei kuitenkaan ole niin hyvä, koska optisten linssien, kuten myös magneettikentistä koostuvien virtakontrollilla fokusoitavien sähkömagneettilinssien resoluutiota rajoittavat kromaattinen aberraatio, hajataiteisuus ja pallopoikkeama. Rajoittuneen resoluution takia TEM:lla voidaan suotuisissa olosuhteissa erottaa vain 0,1 nm mittakaavassa olevat yksityiskohdat, vaikka elektronien aallonpituudet onkin pikometrin luokkaa. Lisäksi tämän kokoluokan resoluutio on mahdollista vain hyvin harvoin polymeereille. Tyypillisesti polymeereistä saatava informaatio on 1-100 nm tarkkuudella. Kuten taulukosta 3 nähdään tämä tarkkuus on kuitenkin selvästi optisen mikroskopian resoluution ulkopuolella. Näin ollen TEM antaa useissa tapauksissa tuiki tärkeää informaatiota, jota on mahdollista saada vain harvoin toisia keinoja hyväksi käyttäen [85]. Lisäksi TEM on suoraviivaisin metodi tutkia mm. lohkokopolymeerien morfologioita sekä kiinteässä että sulatilassa [9].

TEM perustuu näytteen elektronien sirottavuuteen. Kirkkaan kentän (engl. bright field) metodia käytettäessä lopullinen kuva muodostuu leikkeen läpi menneiden siroamattomien elektronien valottaessa filmin [86]. Koska elektronitiheät alueet sirottavat matalatiheyksiä alueita enemmän, ne näkyvät kuvassa tummina kohtina,

kun taas kirkkaat kohdat muodostuvat vähän sirottavista matalatiheyksistä alueista [84]. Koska polymeerit koostuvat pääasiassa atomipainoltaan alhaisista alkuaineista, faasien välillä ei yleensä ole suuria elektronitiheyseroja, jonka seurauksena niiden välinen kontrastikin on pieni. Värjäyksessä näytteiden kontrastia parannetaan lisäämällä niihin selektiivisesti ”elektronitiheitä” materiaaleja. Tyypillisesti polymeerinäytteille käytetään positiivista värjäystä, jolloin itse leikkeleet värjätään. Negatiivista värjäystä käytetään tutkittaessa esim. lateksipartikkeleita ja bakteereja, haluttaessa korostaa niiden muotoja. Pehmeät polymeerit voidaan myös kovettaa värjäyksessä tapahtuvalla ristosilloituksella, esimerkiksi kaavion 4 tapaan. Värjäyksessä yleisimmin käytettyjä aineita ovat osmiumtetraoksidi (OsO_4), ruteniumtetraoksidi (RuO_4), jodi (I_2), lisäksi fosforivolframihappoa, uraanisuolaa ja kloorisulfonihappoa käytetään jossain määrin [80].



Kaavio 4. Yksinkertaistettu reaktioyhtälö tyydyttymättömien polymeerien ristosilloittamisesta OsO_4 :lla [84].

II KOKEELLINEN OSA

7 Tavoitteet

Työn tarkoituksena oli valmistaa nanohuokoisia polymeerimateriaaleja, hyödyntäen koordinaatioon perustuvia kampamallisia supramolekyyliä, termodynaamisen voiman ajamaa itseorganisointumista ja selektiivistä liuotusta.

Materiaaleina työssä käytettiin PS-lohko-P4VP kaksilohkokopolymeeriä sekä amfifiilistä $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:a, joka koordinoituu selektiivisesti P4VP-lohkossa oleviin typpi-atomeihin, muodostaen fysikaalisia sidoksia typen vapaita elektronipareja hyödyntäen. Näiden lohkokampamaisten supramolekulaaristen kokonaisuuksien rakenteellista itseorganisointumista oli tarkoitus säätää kompleksoitumisastetta muuttamalla, joka siis mahdollistaisi sekä lamelli- että sylinterimorfologioita sisältävien materiaalien valmistamisen. Näissä materiaaleissa PS hallitsevana faasina toimisi matriisina, P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) komplekseista muodostuneille sylinteri- ja lamellirakenteille. Samalla saataisiin faasidiagrammin kartoitusta silmälläpitäen tärkeää informaatiota lamelli-sylinteri-faasitransitiosta.

Jatkokäsittelyssä materiaalit käsiteltiin metanolilla, joka toimii selektiivisenä liuottimena P4VP:lle ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:lle purkaen niitä yhdistävän typen ja sinkin välisen koordinaatiosidoksen. Tämän seurauksena P4VP:n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n muodostamien rakenteiden tulisi liueta. Tällöin jäljelle jäisi huokoinen PS-matriisi, jonka rakenteellisia rajapintoja P4VP-ketjuista muodostuneet ”harjakset” peittäisivät. Tällä valmistusmenetelmällä olisi mahdollista valmistaa reiällisiä tai liuskeisia nanohuokoisia materiaaleja, joiden huokospintoja peittäisivät funktionaaliset ryhmät.

8 Menetelmät

8.1 Fourier-infrapunaspektroskopia

Näytteet analysoitiin OMNIC[®] E.S.P.[™] tietokoneohjelman (versio 4.1) ohjaamalla Nicolet Magna IR 750-laitetta. Mittauksissa keskiarvostettiin 64 spektriä resoluutiolla 2 cm^{-1} .

Näytteet valmistettiin KBr-kiteiden pinnalle n. 1 p-%:sta PS-lohko-P4VP:n, $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n ja PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x:n ja kloroformin liuoksista. Kloroformin ja veden jäännössignaalien eliminoimiseksi KBr-tabletteja kuivattiin $30\text{ }^\circ\text{C}$ lämpöisessä tyhjiössä (10^{-3} mbar) noin 24 h. Ennen näytteiden mittaamista taustaspektri kartoitettiin KBr-tabletista, jonka pinnalta oli haihdutettu puhdasta kloroformia.

8.2 Röntgensäteilyn pienkulmasironta

Näytteiden morfologiat identifioitiin SAXS:lla. CuK_α säteily ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$) monokromatisoitiin (engl. monocromatized) kokonaisheijastavalla peilillä (Huber pienkulma kammio 701) ja nikkelisuodattimella. Näytteistä sirottuneen säteilyn intensiteetti mitattiin ennen metanolikäsittelyä viivailmaisimella (1-D) ja metanolikäsittelyn jälkeen sironta mitattiin 2-D paikkailmaisimella (Bruker AXS). 1-D ilmaisimelle suoran säteen intensiteetti kohdistettiin viiva- ja 2-D ilmaisimelle piste-profiiliksi. Mittaukset suoritettiin huoneenlämpötilassa kahdella sirontaetäisyydellä, sirontaetäisyyden ollessa 1250 mm sirontavektori saatiin q :n alueelta $0-0,274\text{ \AA}^{-1}$ ja sirontaetäisyydellä 170 mm mitattuna q :n arvolle $0,010-0,635\text{ \AA}^{-1}$ siroava intensiteetti havaittiin. Jälkimmäistä sironta etäisyyttä ja mittaus

aluetta käytettiin metanolikäsitellyillä näytteillä, ennen metanolikäsittelyä mittauksissa käytettiin ensin mainittuja mittausparametrejä.

8.3 Lämpöelektronimikroskopia

TEM-mittauksissa käytettiin 200 kV kiihdytysjännitteistä JEOL-2000FX lämpöelektronimikroskooppia kirkkaan kentän toimitilassa [86].

PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x näytepalaset valettiin epoksiin. Epoksinappeja kovetettiin 60°C lämpötilassa noin 12 tunnin ajan. Huoneenlämpötilassa epoksinapeista leikattiin Leica UCT ultramicrotomella ja Diatomen timanttiveitsellä noin 70 nm paksuja leikkeitä, jotka siirrettiin kupari-hilalle (reikäluku 600). Kontrastien parantamiseksi leikkeitä pidettiin 10 tuntia I₂ kidehöyryssä, ennen TEM-kuvien ottamista.

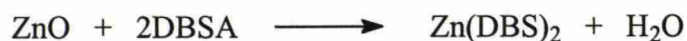
9 Materiaalit

9.1 Polystyreeni-lohko-poly-4-vinyylipyridiini

PS-lohko-P4VP kaksilohkokopolymeerit toimitti Polymer Source Inc. PS ja P4VP lohkojen lukukeskimääräiset moolimassat (M_n) olivat 41400 g/mol ja 1900 g/mol, polymeerin polydispersiteetti (M_w/M_n) oli 1,07.

9.2 Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatti

$\text{Zn}(\text{DBS})_2$ syntetisoitiin kaavion 5 mukaisesti.

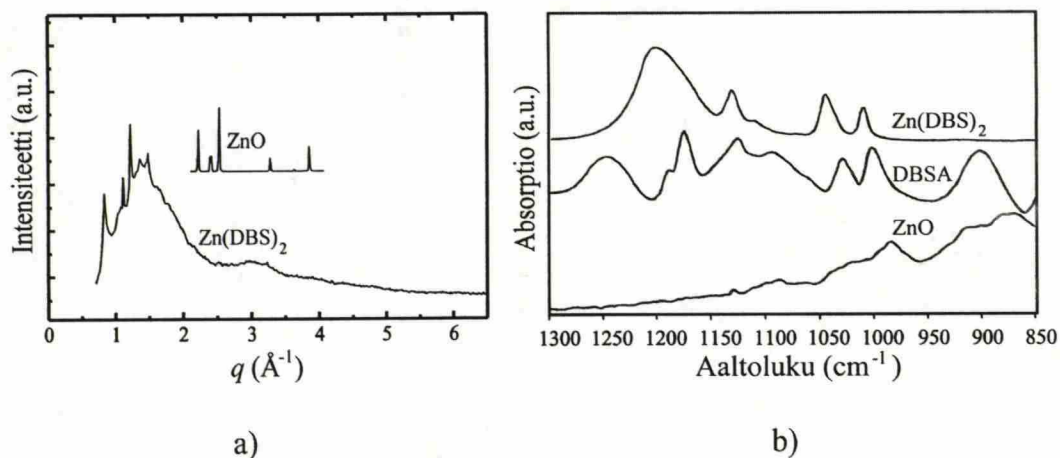


Kaavio 5. $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n synteesi.

J. T. Baker V.B:n (yli 99,0 p-%) sinkkioksidista (ZnO) ja Primalcon puhdistetusta, absolutoidusta ja vedettömästä (99,5 p-%) AA etanolista valmistettiin noin 1 p-% seos. Seosta sekoitettiin ultraäänisekoittimella 70 °C lämpötilassa, jolloin saatiin ”maitomainen” suspensio. Suspensioon lisättiin Tokyo Kasein (yli 90,0 t-%) dodekyylibentseenisulfonihappoa (DBSA) 2:1 moolisuhteessa ZnO :n määrään, jolloin suspensio muuttui kirkkaaksi liuokseksi. Etanoli haihdutettiin 78 °C lämpötilassa lämpölevyllä. Tämän jälkeen näytettä kuivattiin yön yli vakuumiuunissa (10^{-3} mbar) 70 °C lämpötilassa. 16 tunnin loppukuivaus suoritettiin korkeassa lämpötilassa (100 °C) vakuumiuunilla (10^{-3} mbar). Kuivausmenettely suoritettiin aikaisemmin tehtyjen sinkki paratolueenisulfonaatti kokeiden perusteella [87], jossa havaittiin, että sinkkiheksahydraatin 4 vesimolekyyliä voidaan poistaa 78 °C ja loput kaksi 100 °C lämpötilassa ilmakehän paineessa. Vaikka $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n kuivattiin huolellisesti, on mahdollista

että $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ sisältää jäännösvettä, sulfonaattien korkeasta polaarisuudesta johtuen.

Synteesin onnistuminen varmennettiin FTIR-spektroskopian sekä WAXS:n avulla (NMR:n avulla reaktioreitti on tarkistettu jo aikaisemmin). Kuvassa 22.a esitetyn $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n WAXS-kuvaajassa ei havaita ZnO :n kidepiikkejä. Kuvan 22.b DBSA:n FTIR-spektreissä havaitaan vahva sulfonihapolle tunnusomainen absorptiopeikki noin 900 cm^{-1} :ssä. Tätä tunnusomaista piikkiä ei lopputuotteen FTIR-spektrissä havaita, joka indikoi lopputuotteen sisältävän vain reagoineita sulfonihappoja. Lisäksi lopputuotteen FTIR-spektrissä havaitaan ZnO :n ja DBSA:n spektreistä puuttuva sulfonaattiryhmille tunnusomainen vahva absorptiopeikki noin 1200 cm^{-1} :ssä. Näiden näyttöjen perusteella voidaan läpinäkyvä vahamainen lopputuote todeta ”puhtaaksi” $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:ksi. Vahamaisen $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n sisältämät alkyylilihänniltään haaroittuneet $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ -molekyylit poistettiin uudelleenkiteyttämällä. Kolmikertainen kiteytys suoritettiin asetonista vettä tipoittain lisäten.



Kuva 22. a) ZnO :n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n WAXS-kuvaajat, sekä b) $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:lle, DBSA:lle ja ZnO :lle tunnusomaiset FTIR-spektrit [62].

9.3 Liuottimet

9.3.1 Kloroformi

Riedel-de Häenin valmistamaa etanolilla (1,0 p-%) stabilisoitua noin 99 p-% kloroformia käytettiin PS-*lohko*-P4VP:n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n liuottimena koordinoinnin yhteydessä. Lisäksi kloroformia käytettiin polymeeriliuoksien liuottimena $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n poiston jälkeisessä FTIR-analysoinnissa.

9.3.2 Metanoli

Riedel-de Häenin toimittamaa noin 99,8 p-% metanolia käytettiin $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n selektiivisenä liuottimena.

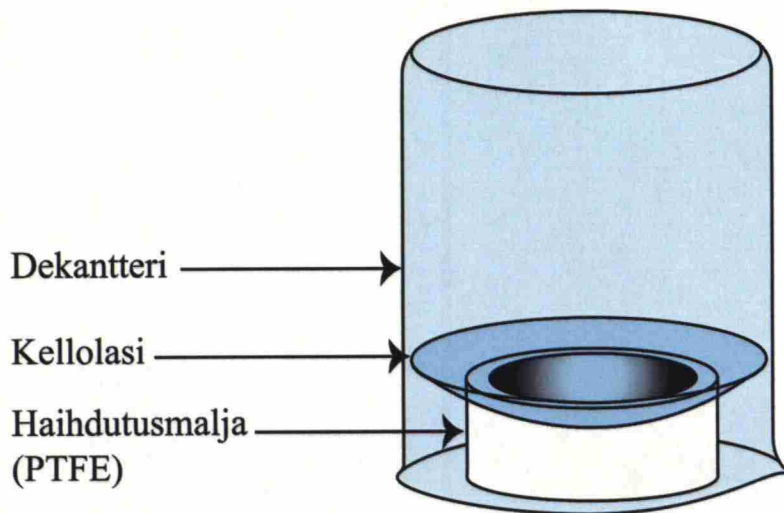
10 Näytteen valmistus

10.1 Kompleksien muodostus

Mittaustarkkuuteen kohdistuvat virheet minimoitiin valmistamalla ensin noin 1,0 p-% emäliuokset sekä PS-lohko-P4VP:stä että $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:sta. Emäliuoksia sekoitettiin magneettisauvoilla huoneenlämpötilassa useita tunteja, kunnes liuokset olivat kirkastuneet.

Emäliuoksista valmistettiin neljä PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x -liuoskompositiota ($x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$), siten että jokaisen liuos sisälsi noin 250 mg PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x -kompleksia. $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n koordinoitumista PS-lohko-P4VP:n edesautettiin sekoittamalla liuoksia hitaasti noin vuorokauden ajan. Koordinoituminen varmennettiin FTIR-spektroskopiolla.

Supramolekyylien itseorganisoitumisessa rakenteet muodostuvat paikallisesti yleensä nopeasti mutta pitkän kantaman järjestäytyminen on usein hidasta, vaikka se onkin termodynaamisesti edullinen tapahtuma. Tätä prosessia voidaan nopeuttaa mm. sähkökentän avulla, pintaenergioita manipuloimalla sekä hitaalla haihdutuksella. Tässä työssä supramolekulaarisille PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x lohkokopolymeereille annettiin aikaa itseorganisoitua ja järjestyä liuoksessa, jonka polymeeripitoisuus kasvoi hitaasti liuottimen haihtuessa. Erittäin nopeasti haihtuvana liuottimena tunnetun kloroformin haihtuvuutta hidastettiin kuvan 23 mukaisella systeemillä. Systeemin oli tarkoitus pitää liuoksen läheisyydessä oleva ilmakehä lähellä kloroformin kylläistä höyrynpainetta. Tällä menettelytavalla 3 °C lämpötilassa suoritettu liuottimen haihdutus kesti noin 4 vuorokautta.



Kuva 23. Näyteliuoksesta haihtuvan kloroformin hitaan haihtumiseen mahdollistava systeemi.

Hitaan haihdutuksen jälkeen näytteitä kuivattiin yli vuorokausi vakuumiuunissa 60 °C lämpötilassa. Näytteiden morfologia selvitettiin SAXS-analyysillä sekä TEM:lla.

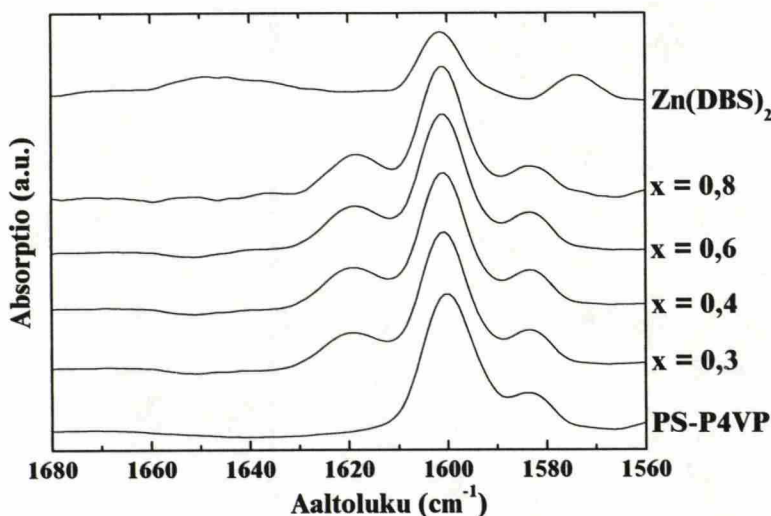
10.2 Sinkkidodekylibentseenisulfonaatin poisto selektiivisellä liuottamisella

PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) näytekalvojen noin 50 mg painoiset palaset upotettiin metanoliin kahdeksi vuorokaudeksi, liuotus suoritettiin huoneenlämmössä. Koordinaatiosidoksien purkautuminen todettiin FTIR-spektroskopiolla, lisäksi näytteiden morfologisia muutoksia tarkastettiin SAXS:lla.

11 Tulokset ja pohdinnat

11.1 Kompleksien muodostuminen

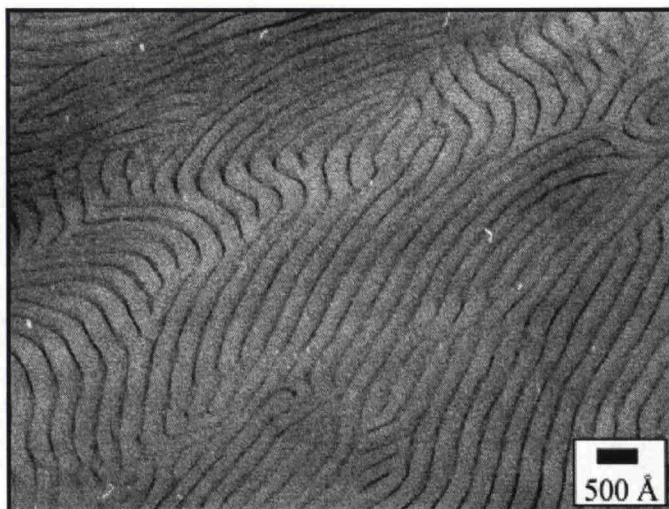
Zn(DBS)₂:n ja PS-lohko-P4VP:n kompleksoitumista tutkittiin typen ja hiilten välisten sidosten vibraatiotiloja seuraamalla. Peiffer *et al.* [88], Belfiore *et al.* [89] ja Ruokolainen *et al.* [62] ovat jo aikaisemmin havainneet sinkin aiheuttaman P4VP:n typen ja hiilten välisten sidosten vahvistumisesta seuranneen noin 20 cm⁻¹ sinisiirtymän, jolloin typen ja hiilten välisistä venytyksistä noin 1596-1597 cm⁻¹ [62, 89, 90] aiheutuva absorptiopiikki siirtyy aaltoluvulle n. 1617 cm⁻¹. Tässä työssä sinisiirtyvän absorptiopiikin (1617 cm⁻¹) vahvistuvaa intensiteettiä seurattiin kompleksoitumisasteen funktiona. Kuvassa 24 on esitetty spektrit näytteille PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8, 0,6, 0,4, 0,3$ sekä puhtaalle PS-lohko-P4VP:lle että Zn(DBS)₂:lle. PS-lohko-P4VP:n aromaattiset C=C -venytykset n. 1600 cm⁻¹ [74], sekä vapaan typen ja hiilien N=C -venytykset 1596-1597 cm⁻¹ [62, 89, 90] muodostavat PS-lohko-P4VP:n spektriin leveän absorptiopiikin aaltoluvulla n. 1600 cm⁻¹. Koordinoitaessa Zn(DBS)₂:ä PS-lohko-P4VP:n huomataan sinisiirtynyt absorptiopiikki aaltoluvulla 1617 cm⁻¹, joka vahvistuu ja terävöityy kompleksoitumisasteen kasvaessa, tosin intensiteetin kasvu kompleksoitumisasteilla 0,6 ja 0,8 on lähes olematonta. Aaltoluvulla 1600cm⁻¹ sijaitsevan leveän absorptiopiikin siirtyminen kompleksoituneista polymeereistä havaittiin vain pienenä intensiteettiäkin kaventumana, johtuen P4VP-lohkon suhteellisen pienestä osuudesta verrattuna PS-lohkoon. Lisäksi kompleksoitumisasteen kasvaessa Zn(DBS)₂:ssa olevien aromaattisten ryhmien C=C -venytykset kompensoivat sinisiirtymän aiheuttamaa intensiteetin laskua aaltoluvulla 1600 cm⁻¹.



Kuva 24. FTIR-spektrit kompositioista PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ sekä puhtaista PS-lohko-P4VP:stä ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:sta. PS-lohko-P4VP:n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n aromaattiset C=C -venytykset ovat samoilla aaltoluvuilla vapaan typen ja hiilien N=C -venytyksien kanssa. Kompleksoiduilla polymeereillä havaitaan selkeä noin 20 cm^{-1} sinisiirtymä.

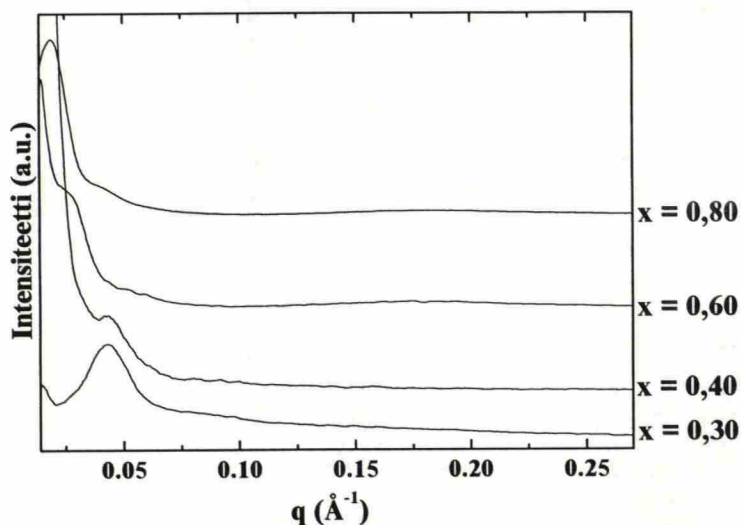
11.2 Rakenteiden todennus

PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ -näytteiden morfologia oli tarkoitus selvittää SAXS-analyysillä. Sirontavektorista voitiin kuitenkin tunnistaa tarkasti vain jokaisen näytteen pitkän jakson ensimmäinen intensiteettimaksimi. Lisäksi kompleksoitumisasteilla $x = 0,4$ ja $0,3$ toisen kertaluvun intensiteettimaksimia ei edes havaittu. Siten SAXS-analyysi ei antanut riittävää informaatiota rakenteiden identifiointiin. Kuvassa 25 esitetyn TEM-kuvan avulla PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_{0,8}$:n rakenne todettiin lamellirakenteiksi.



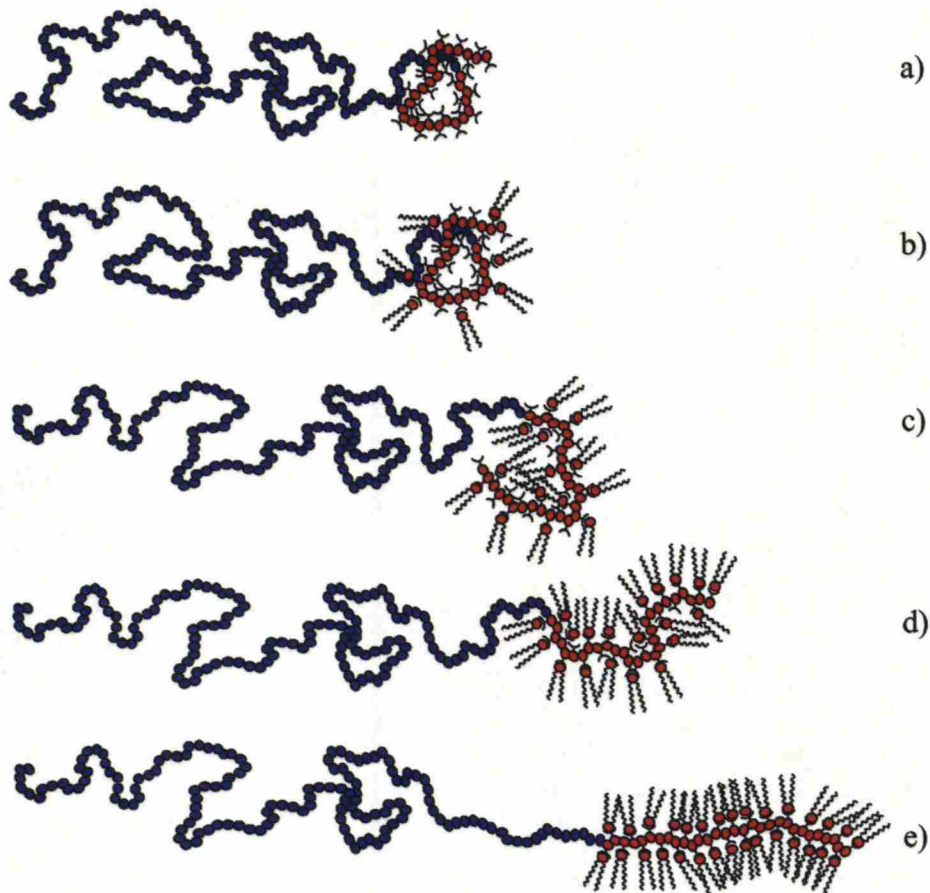
Kuva 25. TEM-kuva PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,8} -kompleksin lamellaarisesta rakenteesta 108 000 kertaisella suurennoksella.

Kaavaa 8 käyttäen kuvassa 26 esitetyistä intensiteettimaksimeista laskettiin suurten rakenteiden jaksolliset pituudet (L_p (engl. long period)). Kompleksoitumisasteella 0,8 lamellin paksuus 330 Å ($q^* = 0,019 \text{ Å}^{-1}$, $2q^* \approx 0,040 \text{ Å}^{-1}$) vastaa hyvin TEM-kuvassa 25 esiintyvää lamellipaksuutta. Kompleksoitumisasteen pienentyessä $x = 0,6$, $0,4$ ja $0,3$ myös jaksolliset rakenteet pienenevät ja ne olivat 230 Å ($q^* = 0,027 \text{ Å}^{-1}$ ja $2q^* \approx 0,053 \text{ Å}^{-1}$), 150 Å ($q^* = 0,043 \text{ Å}^{-1}$), ja 140 Å ($q^* = 0,044 \text{ Å}^{-1}$). Intensiteettimaksimin q^* tulkintaa kompleksoitumisasteella 0,6 vaikeutti lähes samoille sirontavektorin arvoille osuva taustasignaalin nousu, täten mittaustarkkuus on tässä näytteessä muita näytteitä huonompi. Tosin näytteestä havaittiin vaimea toisen kertaluvun intensiteettimaksimi ($2q^* \approx 0,053 \text{ Å}^{-1}$), joten näyte on todennäköisesti lamellaarinen, L_p ollessa noin 230 Å. Kompleksoitumisasteilla 0,4 ja 0,3 olevien näytteiden morfologioiden identifiointiin ei saatu riittävästi tietoa.



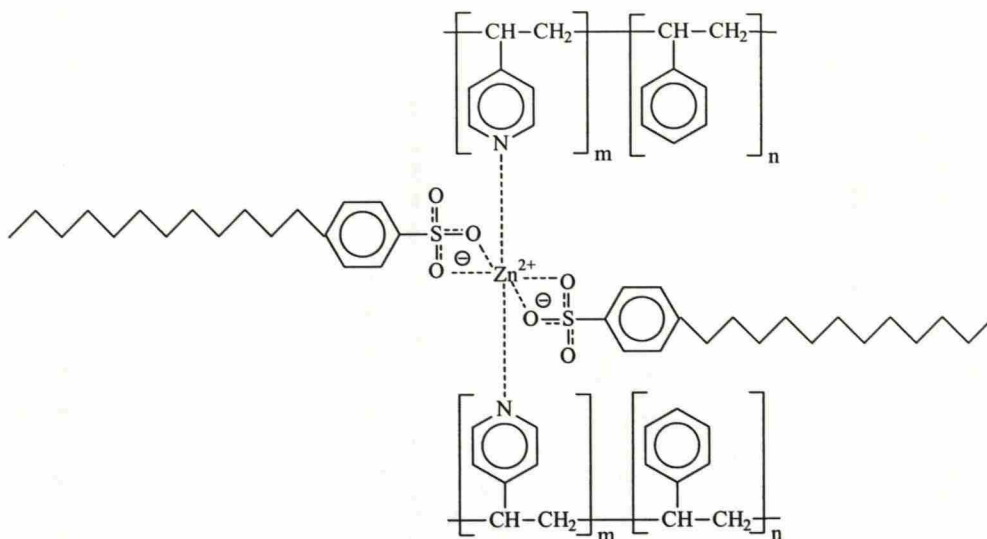
Kuva 26. SAXS-kuvaajat näytteille PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$.

Dimensioiden kasvu jaksollisissa rakenteissa viittaa yleensä polymeerien konformaatioiden suoristumiseen. Tässä tapauksessa rakenteellisten periodien huomattava kasvu suurilla kompleksoitumisasteilla on mahdollisesti seurausta koordinoituneiden amfifiilien suurilla kompleksointiasteilla korostuneesta taipumuksesta pakottaa P4VP-ketjut suoristuneeseen konformaatioon [91]. Todennäköisesti amfifiilit myös muuttavat P4VP-lohkojen kemiallisen ympäristön PS-lohkoille epäsuotuisammaksi aiheuttaen näin heikon erottumisen alueelta voimakkaan erottumisen alueelle siirtymiseksikin rinnastettavan PS-lohkojen konformaationaalisen suoristumisen. Skemaattinen esitys amfifiilien suoristavasta vaikutuksesta kompleksoitumisasteen kasvaessa on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Skemaattinen esitys ehdotetusta amfifiilien suoristavasta vaikutuksesta eri kompleksointisasteilla a) 0,25, b) 0,5, c) 0,75 ja e) 1,00.

Toinen mahdollinen näkökulma L_p :n kasvuun ja rakenteiden paranemiseen kompleksoitumisasteen kasvaessa on PS-lohko-P4VP:n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n pseudo-ristisilloituminen (kuva 28) sekä sen vähentyminen x :n kasvaessa. $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n uskotaan koordinoivan kaksi pyridiiniä, jos tämä suinkin vain on mahdollista. Esimerkiksi kun $0 < x < 0,5$ $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ koordinoi kaksi pyridiiniä, osa pyridiineistä on vapaita kunnes x saavuttaa arvon 0,5. Kompleksoitumisasteen kasvaessa $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n koordinoituvat kasvavissa määrin vain yhteen pyridiiniin, kun $x \geq 1,0$ kaikki $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ ovat koordinoituneet korkeintaan yhteen pyridiiniin. Pseudo-ristisilloituminen havaitaan PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ kompleksien aggregoitumisena liuoksissa alhaisilla x arvoilla. Aggregoituminen hidastaa itseorganisoitumista, johtaen pienempään sekä huonompaan rakenteelliseen järjestäytymiseen [92].

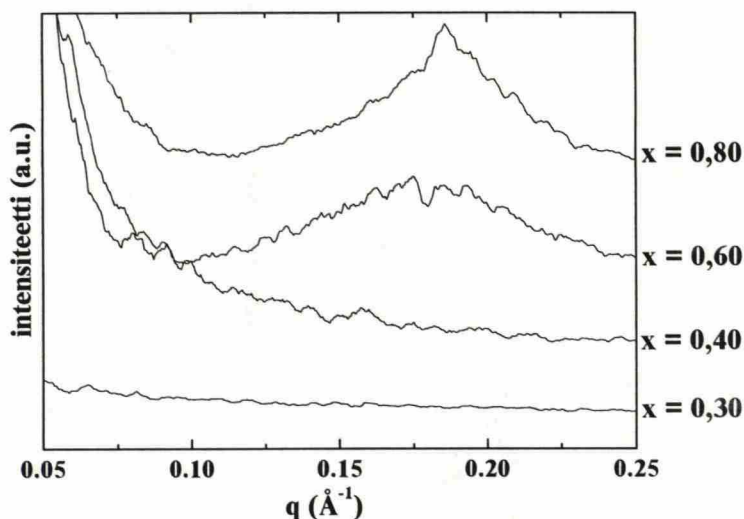


Kuva 28. Pseudo-ristisilloitunut PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x, kuvassa ei ole huomioitu koordinoitunutta vettä [92].

Vaikka P4VP(Zn(DBS)₂)_x-lohkon paino-osuus PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x komplekseista oli huomattavan pieni (12 – 23 p-%), kompleksit muodostivat lamellaarisia rakenteita [92]. Tämän asymmetrinen faasikäyttäytyminen muistuttaa huomattavasti sauva-sykkyrä kaksilohkokopolymeerien faasikäyttäytymistä [19]. Myös tästä voidaankin päätellä, että amfiifiilit suoristavat ja jäykistävät P4VP:n sykkyrälohkot sauvalohkojen kaltaiseksi supramolekulaarisiksi rakenteiksi.

PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x kompleksoitumisasteiden 0,8 ja 0,6 SAXS-kuvaajissa (kuva 29) on heikosti havaittavissa myös pienemmän jaksollisen rakenteen intensiteettimaksimit $q_2^* \approx 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ ($x=0,8$) ja $q_2^* \approx 0,18 \text{ \AA}^{-1}$ ($x=0,6$), rakenteellisten periodien ollessa 33 Å ($q_2^* \approx 0,19 \text{ \AA}^{-1}$) ja 35 Å ($q_2^* \approx 0,18 \text{ \AA}^{-1}$). Tämä viittaa Ruokolaisen *et al.* [62] havaitsemaan P4VP:n ja siihen kompleksoituneiden Zn(DBS)₂:n muodostamaan noin 26-28 Å paksuun lamellaariseen rakenteisiin, sekä suuren molekyylipainon PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,9}-kompleksilla (PS_{Mn} 365000 g/mol ja $P4VP_{Mn}$ 29400 g/mol) havaittuun pieneen (31.4 Å) lamellaariseen rakenteeseen [92]. Vaikka pieni rakenne mitä todennäköisimmin on lamellaarinen, ei rakenteen morfologiaa voitu

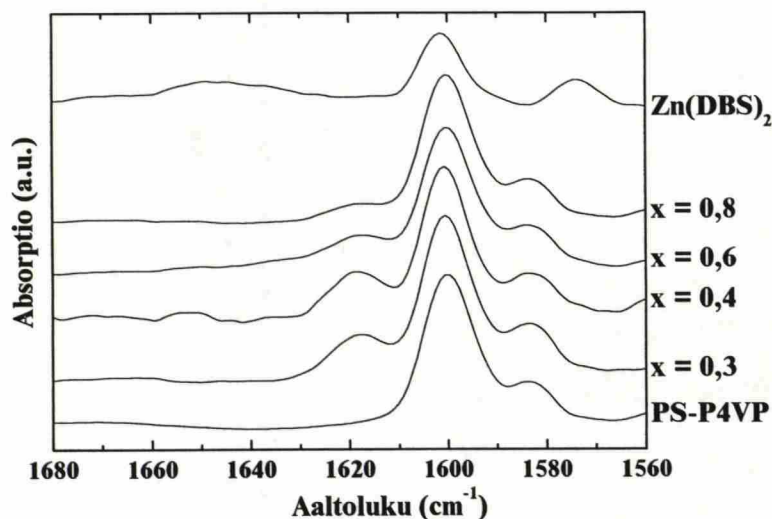
osoittaa korkeampien kertalukumaksimien puutteen takia. Analysointien perusteella voidaan kuitenkin todeta, että PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x kompleksoitumisasteilla 0,8 ja 0,6 muodostavat itseorganisointuneita hierarkkisia rakenteita, jotka ovat todennäköisimmin lamelleja lamelleissa rakenteita [92]. Vastaavia rakenteita ei kompositioilla 0,4 ja 0,3 havaittu. Sekä tämä että suuren rakenteen toisen kertaluvun intensiteettimaksimien puuttuminen viittaavat materiaalin rakenteellisen järjestäytymisen heikkenemiseen kompleksoitumisasteen laskiessa. Huomattakoon, että tässä työssä käytetyn lohkopolymeerin P4VP-lohkon (P4VP_{Mn} 1900 g/mol) pituus on huomattavasti pienempi, kuin korkean molekyylipainon polymeerillä (P4VP_{Mn} 29400 g/mol), joka myös osittain selittää näytteiden huonommat rakenteet.



Kuva 29. SAXS-kuvaajat näytteille PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ pienten rakenteiden alueelta.

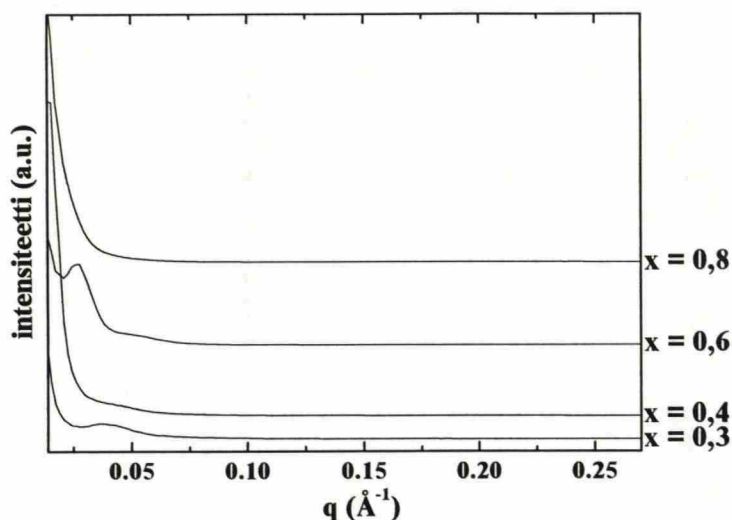
11.3 Sinkkidodekyylibentseenisulfonaatin poistaminen selektiivisellä liuotuksella

Selektiivisenä liuottimena metanoli katkaisee PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x:n kompleksien koordinaatiosidokset, jolloin Zn(DBS)₂ liukenee ja poistuu polymeerinäytteestä diffundoitumalla, jättäen jälkeensä nanohuokoisen PS-lohko-P4VP-matriisin. Kompleksien purkautuminen havaittiin FTIR-spektroskopisesti sinkkien vuorovaikutuksista 1617 cm⁻¹ aaltoluvulle sinisiirtyneiden N=C -venytysten aiheuttaman absorptiopiikin intensiteetin laskuna, jolloin koordinaatiosidoksista vapautuneiden tyyppien ja hiilien N=C -venytysten absorptiopiikit palautuivat aaltoluvuille 1596-1597 cm⁻¹. Kuvasta 30 nähdään, että suurilla kompleksoitumisasteilla $x = 0,8$ ja $0,6$ koordinoitujen amfifiilien poisto onnistui hyvin, joskaan ei täydellisesti. Sen sijaan tapauksissa PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,4$ ja $0,3$ sinisiirtymien intensiteeteissä ei havaita eroja verrattaessa niitä ennen metanolikäsiteltyä otettujen kuvassa 24 esitettyjen kompositioiden FTIR-kuvaajiin. Looginen selitys kompleksien purkautumattomuuteen PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,4} ja PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,3} kompositioilla on jo SAXS-kuvaajissakin todettu materiaalien huono rakenne, joka estää metanolin tunkeutumisen P4VP(Zn(DBS)₂)_x:n muodostamiin faaseihin.



Kuva 30. Metanolilla käsiteltyjen PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ sekä puhtaan PS-lohko-P4VP:n ja $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n FTIR-spektrit. Polymeerien kompleksoitumisasteilla $0,8$ ja $0,6$ havaitaan selkeä $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n poistosta aiheutuva sinisiirtyneiden $\text{N}=\text{C}$ -venytyksien (1617 cm^{-1}) takaisinsiirtymä vapaan tyyppien ja hiilien $\text{N}=\text{C}$ -venytyksien ($1596\text{--}1597 \text{ cm}^{-1}$) aaltoluvuille.

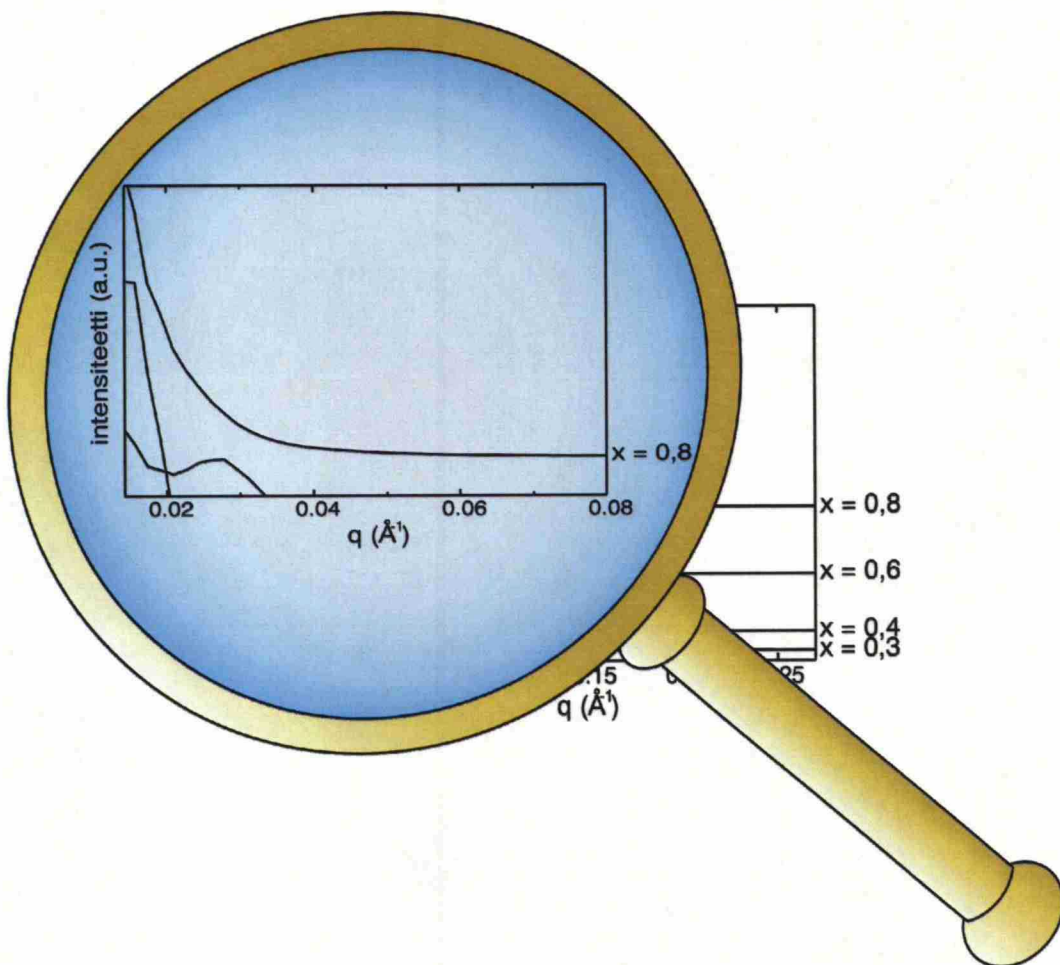
Metanolilla käsiteltyjen näytteiden PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ otettujen ja kuvassa 31 esitettyjen SAXS-kuvaajien intensiteettimaksimit havaittiin samoilla sirontavektorien arvoilla, kuin ennen selektiivistä liuotusta. Helsingin yliopiston fysiikan laitoksen SAXS-laitteiston osittainen uusiminen ajoittui syksyille 2001, jonka takia SAXS-mittaukset jouduttiin suorittamaan vaihtuvissa olosuhteissa. Laitteistoa uusittaessa mm. näytepidikkeen ja ilmaisimen väliin asennettiin lyhyempi putki. Asennus sijoittui ajallisesti juuri SAXS-mittausten väliin ja siksi metanolilla käsiteltyjen PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_x$ $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ kompositioiden mittaukset suoritettiin lyhyemmällä putkella.



Kuva 31. SAXS-kuvaajat näytteille PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ metanolikäsittelyn jälkeen.

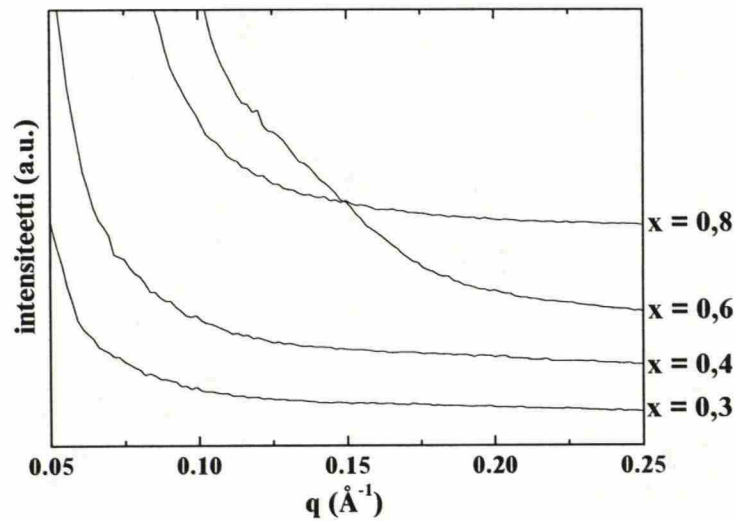
Näytteen ja ilmaisimen välin lyhentäminen mahdollistaa suurille kulmille tapahtuvien pienien rakenteiden sironnankuvioiden tarkastelun. Tästä kuitenkin seuraa, että pienen kulman intensiteettimaksimien resoluutio heikkenee ja lisäksi lähelle 0° kulmaa intensiteettimaksimit peittyvät taustan nousuun. Muuttuneiden olosuhteiden johdosta komplekoitumisasteella $0,8$ ensimmäistä intensiteettimaksimin sijainti oli vaikea määritellä tarkasti. Tarkasteltaessa kuvan 31 osasuurennosta (kuva 32) PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,8}:n SAXS-kuvaajassa havaitaan hyvin heikko piikki ja voidaan todeta, että mittaustarkkuuksien rajoissa q^* ($\approx 0,019 \text{ \AA}^{-1}$) on sama kuin ennen selektiivistä liuotusta, lamellaarisen paksuuden ollessa noin 330 \AA . PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,6} näytteellä havaittiin selkeä intensiteettimaksimi sirontavektorin pituudella $0,027 \text{ \AA}^{-1}$ ($L_p = 230 \text{ \AA}$) sekä vaimea lamellaarisesta rakenteesta kertovan toisen kertaluokan intensiteettimaksimi vektorin q pituudella $\approx 0,053 \text{ \AA}^{-1}$. Mittaustarkkuuksien rajoissa myös nämä tulokset vastasivat ennen selektiivistä liuotusta mitattuja PS-lohko-P4VP(Zn(DBS)₂)_{0,6}:n arvoja ($q^* = 0,027 \text{ \AA}^{-1}$ ja $2q^* \approx 0,053 \text{ \AA}^{-1}$). Kompleksoitumisasteella $0,4$ ja $0,3$ intensiteettimaksimit olivat q^* :n arvoilla $0,042$

\AA^{-1} ja $0,040 \text{ \AA}^{-1}$ ja ne vastasivat rakenteiden periodisia paksuuksia 160 \AA ja 150 \AA . SAXS-kuvioiden intensiteettimaksimit olivat kuitenkin vaimeat ja leveät, mittaustarkkuuden rajoissa nämäkin mittaukset vastasivat hyvin ennen metanolikäsittelyä mitattuja intensiteettimaksimeja $q^* = 0,043 \text{ \AA}^{-1}$ ($L_p = 150 \text{ \AA}$) ja $q^* = 0,044$ ($L_p = 140 \text{ \AA}$). SAXS-mittausten perusteella voidaan todeta, että metanolikäsittely ei oleellisesti vaikuttanut rakenneperiodien pituuksiin ja lamellaariset huukoiset eivät ”romahtaneet” amfifiilin poistamisen seurauksena.



Kuva 32. Komposition $0,8$ 0° kulman läheisyyteen keskittynyt osasuurennos kuvasta 31. Sirontavektorin arvolla $\approx 0,019 \text{ \AA}^{-1}$ PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$) $_{0,8}$:n kuvaajassa on heikosti havaittavissa taustan nousuun integroitunut ensimmäisen kertaluvun maksimi.

Kuten kuvasta 33 nähdään näytteillä PS-*lohko*-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8$ ja $0,6$ hierarkkisesti rakentuneiden näytteiden pienempi Zn(DBS)₂:n ja P4VP:n muodostama noin 30-35 Å rakenne on hävinnyt, tukien jo FTIR-analysoinnissa havaittua kompleksien purkautumista. Näin ollen voidaankin todeta, että selektiivistä liuotusta käyttäen hierarkkisesti itseorganisoiduista PS-*lohko*-P4VP(Zn(DBS)₂)_x ($x = 0,8$ ja $0,6$) kompositioista on mahdollista valmistaa lamellaarisia nanohuokoisia PS-*lohko*-P4VP materiaaleja.



Kuva 33. SAXS kuvaajat näytteille PS-*lohko*-P4VP(Zn(DBS)₂)_x $x = 0,8, 0,6, 0,4$ ja $0,3$ pienempien rakenteiden sirontavektorialueelta pesun jälkeen. x vastaa kompleksoitumisastetta ennen pesua.

12 Yhteenveto

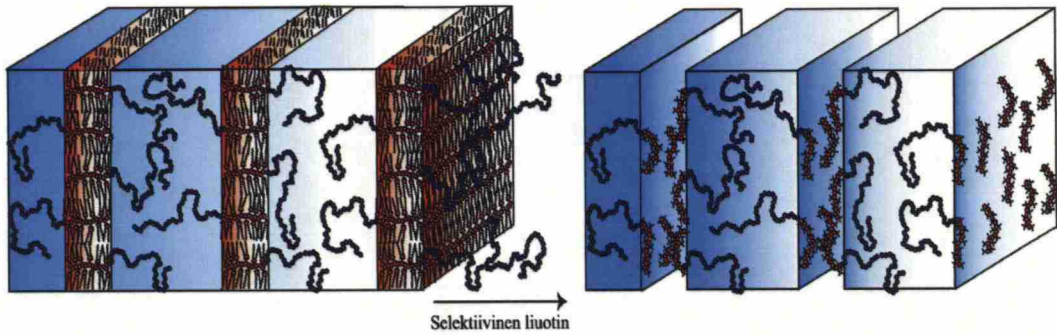
FTIR-analysoinnissa havaittu intensiteettimaksimin 20 cm^{-1} sinisiirtymä aaltoluvulta $1596\text{--}1597\text{ cm}^{-1}$ aaltoluvulle 1617 cm^{-1} oli selvä todistus $\text{Zn}(\text{DBS})_2$:n ja PS-lohko-P4VP:n koordinoitumisesta. Kompleksoitumisasteen kasvaessa sinisiirtynyt absorptiopiikki kasvoi ja terävöityi.

SAXS-analyysi osoitti, että amfiifiileillä oksastettujen lohkokopolymerikompleksien lohkojen väliset repulsiiviset vuorovaikutukset olivat riittävän suuria aiheuttamaan mikrofaasierottumisen. Kompleksoitumisasteen kasvaessa näytteiden rakenteelliset periodit kasvoivat ($x = 0,3$ $L_p = 140\text{ Å}$, $x = 0,4$ $L_p = 150\text{ Å}$, $x = 0,6$ $L_p = 230\text{ Å}$ ja $x = 0,8$ $L_p = 330\text{ Å}$) ja mikrofaasierottuminen voimistui, jonka seurauksesta näytteiden rakenteet paranivat. Kompositioilla PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,8} ja PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,6} oli havaittavissa myös pienempi järjestynyt rakenne ($L_p = 30\text{--}35\text{ Å}$). TEM-kuvan 25 avulla kompleksin PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,8}:n todettiin organisoituvan lamellaariseksi rakenteeksi. Myös PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,6} muodostanee todennäköisimmin lamelleja. PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,3} ja PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,4} näytteiden morfologioita ei SAXS-kuvaajien perusteella voitu identifioida.

Metanolin avulla tehty selektiivinen $\text{Zn}(\text{DBS})_2$ amfiifiilien poisto onnistui lähes täydellisesti rakenteellisesti hyvin organisoituneilta 0,8- ja 0,6-kompositioilla. Sen sijaan kompositioilla 0,3 ja 0,4 ei sinisiirtyneen absorptiopiikin intensiteetissä havaittu laskua.

SAXS-mitattujen metanolilla käsiteltyjen PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x $x = 0,8$ ($L_p = 330\text{ Å}$), $0,6$ ($L_p = 230\text{ Å}$), $0,4$ ($L_p = 160\text{ Å}$) ja $0,3$ ($L_p = 150\text{ Å}$) kompositioiden suurten rakenteiden jaksolliset pituudet eivät olleet muuttuneet mittaustarkkuuden rajoissa. SAXS-kuvaajissa kompositioiden 0,8 ja 0,6 q :n arvoilla $0,18\text{ Å}^{-1}$ ja $0,19\text{ Å}^{-1}$ esiintyneiden pienten rakenteiden intensiteettimaksimit olivat hävinneen selektiivisen liuotuksen seurauksena.

Näiden havaintojen pohjalta voidaan todeta, että hierarkkisesti järjestäytyneiden amfifiileillä oksastettujen lohkokopolymerien (PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_{0,8}) avulla, selektiivistä liuotusta apuna käyttäen voidaan valmistaa lamellaarisia nanohuokoisia materiaaleja (kuva 34).



Kuva 34. Skemaattinen esitys hierarkkisesti järjestäytyneestä lamellirakenteesta ja jatkokäsittelyllä aikaansaadusta nanohuokoisesta materiaalista.

13 Jatkotutkimusehdotukset

Työssä on konstruoitu lamellaarisia suuren funktionaalisen pinta-alan omaavia nanohuokoisia materiaaleja. Funktionaaliin ryhmiin on jatkokäsittelyssä mahdollista oksastaa mm. kelaatteja (EDTA, BAL, penisilliiniamiini...), jolloin materiaalit kykenevät sieppaamaan raskasmetalleja esimerkiksi vedestä.

PS-lohko-P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x kompleksien asymmetrisen faasidiagrammin systemaattinen kartoitus kohti heksagonaalisesti pakkautunutta sylinterimorfologiaa tulisi jatkossa suorittaa vähentämällä P4VP($\text{Zn}(\text{DBS})_2$)_x tilavuusosuutta, joko kasvattamalla PS-lohkon tilavuusosuutta tai vähentämällä P4VP-lohkon tilavuusosuutta. Mutta kompleksoitumisaste on välttämätön pitää korkeana, jotta itseorganisoitumisen tuloksen syntyneistä materiaaleista tulisi rakenteellisesti hyviä.

Faasikartoituksesta saadun ”reseptin” avulla on mahdollista valmistaa suhteellisen helposti hyvin järjestäytyneitä, ”tiheäreikäisiä”, ja huokoskokojakaumaltaan kapeita ja räätälöityjä nanohuokoisia materiaaleja, joiden tilavuusyksikköön nähden korkeaa funktionaalista pinta-alaa voitaisiin hyödyntää mm. nanoskaalan elektroniikan ja bioteknologian sovellutuksissa [92]. Materiaalien soveltaminen näihin applikaatioihin saattaa edellyttää kuitenkin myös materiaalien orientoimista, joka voidaan suorittaa mm. virtauskenttä orientoimalla tai ulkoisen sähkökentän avulla [10, 11, 67].

Koska PS biohyhteensopimattomana materiaalina aiheuttaa proteiinien sakkaumista, bioapplikaatiota silmällä pitäen matriisimateriaali on valittava uudelleen. Korvaavana polymeerimatriisina on mahdollista käyttää esimerkiksi polyeteenia (PE). Lisäksi korvaamalla P4VP esim. PNIPA:lla, huokoisten kanavien halkaisijakokoon saataisiin lämpöherkkä materiaali. Tällöin materiaaleista voitaisiin mahdollisesti valmistaa mm. lääkeainekapseleita, joiden lääkeainevapautuksen laukaisijoina esim. kuumetilat toimisivat.

14 Kirjallisuusviitteet

1. Beginn, U., Supramolecular Templates as Porogenes, *Adv. Mater.* **10** (1998) 1391-1394.
2. Batten, S.T. ja Robson, R., Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1460-1494.
3. Nangia, A., Organic nanoporous structures, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5** (2001) 115-122.
4. Fuhrhop, J.-H. ja Köning, J., *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994, 227 s.
5. Lodish, H., Berk, A., Zipursky, S. L., Matsudaira, P., Baltimore, D. ja Darnell, J. E., Transport across Cell Membranes. Teoksessa *Molecular Cell Biology*, W. H. Freeman and Company, New York 2001, ss. 576-608.
6. Beginn, U., Zipp, G. ja Möller, M., Functional Membranes Containing Ion-Selective Matrix-Fixed Supramolecular Channels, *Adv. Mater.* **12** (2000) 510-513.
7. Lehn, J.-M., From molecular to supramolecular chemistry. Teoksessa *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995, ss. 1-9.
8. Swiegers, G. F. ja Malefetse, T. J., New Self-Assembled Structural Mofits in Coordination Chemistry, *Chem. Rev.* **100** (2000) 3483-3537.
9. Hamley, I. W., Introduction. Teoksessa *The physics of block copolymers*, Oxford University Press, Oxford 1998, ss. 1-23.
10. Thurn-Albercht, T., Steiner, R., Derouchey, J., Stafford, C. M., Huang, E., Bal, M., Tuominen, M. T., Hawker, C. J. ja Russell, T. P., Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films, *Adv. Mater.* **12** (2000) 787-791.
11. Mäki-Ontto, R., de Moel, K., de Odorico, W., Ruokolainen, J., Stamm, M., ten Brinke, G. ja Ikkala, O., "Hairy Tubes": Mesoporous Materials Containing Hollow Self-Organized Cylinders with Polymer Brushes at the Walls, *Adv. Mater.* **13** (2001) 117-121.

12. Gedde, U. W., A brief introduction to polymer science. Teoksessa *Polymer Physics*, Chapman & Hall, Lontoo 1995, ss. 1-18.
13. Seppälä, J., Polymeerien ja muovien jaottelu ja yleinen rakenne. Teoksessa *Polymeeriteknologian Perusteet*, Otatieto Oy, Helsinki 1998, ss. 7-13.
14. Gedde, U. W., Chain conformations in polymers. Teoksessa *Polymer Physics*, Chapman & Hall, Lontoo 1995, ss. 19-38.
15. Fessenden, R. J. ja Fessenden, J. S., Conformations of open-chain compounds. Teoksessa *Organic Chemistry*, Wadsworth, Belmont 1998, ss. 128-132.
16. Koskinen, A. P., *Kem-4.130 Moderni synteettinen kemia*, Luentomoniste K-01, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan osasto, Espoo 2001, 192 s.
17. Ikkala, O., *Tfy-44.161 Polymeeri fysiikka*, Luentomoniste S-00, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto, Espoo 2000, ss. (4-1) - (4-44).
18. Khokhlov, A. R., *HY:n polymeerikemian laboratorion kurssi: Polymer physics: Introduction and modern developments*, Luentomoniste K-01, Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Helsinki 2001, ss. 1-27.
19. Hamley, I. W., Melt phase behavior of block copolymers. Teoksessa *The physics of block copolymers*, Oxford University Press, Oxford 1998, ss. 24-108.
20. Hamley, I. W., block copolymers in dilute solution. Teoksessa *The physics of block copolymers*, Oxford University Press, Oxford 1998, ss. 131-200.
21. He, X., Ling, H., ja Pan, C., Monte Carlo simulation of morphologies of self-assembled amphiphilic diblock copolymers in solution, *Phys. Rev. E.* **63** (2001) (031804-1)-(031804-4).
22. Matsen, M. W. ja Bates, F. S., Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymers, *Macromolecules* **29** (1996) 1091-1098.
23. Gedde, U.W., Polymer solutions. Teoksessa *Polymer Physics*, Chapman & Hall, Lontoo 1995, ss. 55-75.

24. Tenhu, H., *HY:n polymeerikemian laboratorion: Kurssi 55668-8 Polymeerikemian kesäkoulu*, Luentomoniste K-01, Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Helsinki 2001, 230 s.
25. Strobl, G., Polymer mixtures. Teoksessa *The Physics of Polymers*, Springer, Berliini 1997, ss. 83-128.
26. Fahländer, M., Bruch, M. ja Friedrich, C., Rheology behavior of PS-melts containing surfase modified PMMA-particles, *Rheological Acta* **40** (2001) 1-9.
27. Gahleitner, M., Melt rheology of polyolefins, *Progress in polymer science* **26** (2001) 895-944.
28. Da Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Poltino, D. P., Coutinho. M. B. ja Rocha, M. C. G., Polymer blends based on polyolefin elastomers and polypropylene, *Journal of appliend polymer science* **66** (1997) 2005-2014.
29. Clarke, C. J., Eisenberg, A., La Scala, J., Rafailovich, M. H., Sokolov, J., Li, Z., Qu, S., Nguyen, D., Schwarz, S. A., Strzhemechny, Y. ja Sauer, B. B., Measurements of the Flory-Huggings interaction parameter for polystyrene-poly(4-vinylpyridine) blends, *Macromolecules* **30** (1997) 4184-4188.
30. Huh, J., Ginnzburg, V. V., ja Balazs, A. C., Thermodynamic Behavior of Particle/Diblock Copolymer Mixtures: Simulation and Theory, *Macromolecules* **33** (2000) 8085-8096.
31. Förster, S., Berton, B., Hentze, H.-P., Krämer, E. ja Antonietti, M., Lyotropic Phase Morphologies of Amphiphilic Block Copolymers, *Macromolecules* **34** (2001) 4610-4623.
32. Strobl, G., Block copolymers. Teoksessa *The Physics of Polymers*, Springer, Berliini 1997, ss. 129-140.
33. Antonietti, M., *Luento: New Materials and Effects by Surfactant Complexation*, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto, Espoo 22.11.2001.
34. Antonietti, M. ja Maaskos, M., Fine-Tuning of Phase Structures and Thermoplasticity of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: Copolymer of

- Ionic Monomers with N-Alkylacrylamides, *Macromolecules* **29** (1996) 4199-4205.
35. Spontak, R. J. ja Alexandridis, P., Advances in self-ordering macromolecules and nanostructure design, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4** (1999) 140-146.
 36. Rodgers, G. E., An introduction to coordination chemistry. Teoksessa *Introduction to Coordination, Solid state, and Descriptive Inorganic Chemistry*, WCB-McGraw-Hill, Boston 1994, ss. 9-30.
 37. Douglas, B., McDaniel, D. ja Alexander, J., Models and stereochemistry of coordination compounds. Teoksessa *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1994, ss. 379-440.
 38. Straube, T., *Kem-4.135 Organometallic chemistry*, Luentomoniste S-01, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan osasto, Espoo 2001, 443 s.
 39. Rodgers, G. E., Bonding theories for coordination compounds. Teoksessa *Introduction to Coordination, Solid state, and Descriptive Inorganic Chemistry*, WCB-McGraw-Hill, Boston 1994, ss. 54-88.
 40. Douglas, B., McDaniel, D. ja Alexander, J., Acids and Bases. Teoksessa *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1994, ss. 309-349.
 41. Ho, T.-L., Classification of hard and soft acids and bases. Teoksessa *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1977, ss. 4-12.
 42. Elschenbroich, C. ja Salzer, A., The 18 Valence Electron (18 VE) Rule. Teoksessa *Organometallics: A Concise Introduction*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989, ss. 186-193.
 43. Holler, J., *Orbitals*, http://www.uky.edu/~holler/html/orbitals_2.html, 28.11.2001.
 44. Douglas, B., McDaniel, D. ja Alexander, J., Molecular models. Teoksessa *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1994, ss. 54-104.

45. Rodgers, G. E., Structures of Coordination Compounds. Teoksessa *Introduction to Coordination, Solid state, and Descriptive Inorganic Chemistry*, WCB-McGraw-Hill, Boston 1994, ss. 31-53.
46. Allan, J. R., Carson, B. R., Turvey, K., Birnie, J. ja Gerrard, D. L., Preparation, Structural Characterization and Electrical Properties of Zinc Chloride Complexes of 4-Vinylpyridine and Poly(4-vinylpyridine), *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 665-668.
47. Zumdahl, S. S., Transition Metals and Coordination Chemistry. Teoksessa *Chemistry*, D. C. Heath and Company, Lexington 1993, ss. 941-994.
48. Rodgers, G. E., Applications of coordination compounds. Teoksessa *Introduction to Coordination, Solid state, and Descriptive Inorganic Chemistry*, WCB-McGraw-Hill, Boston 1994, ss. 123-146.
49. Ho, T.-L., Introduction. Teoksessa *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1977, ss. 1-3.
50. Duane, M., Zinc fingers. Teoksessa *Molecular Biophysics structures in motion*, Oxford University Inc., New York 1999, ss. 444-447.
51. Roe, R. R. ja Yuan-Ping, P., Zinc's exclusive tetrahedral coordination governed by its electronic structure, *J. Mol. Model* **5** (1999) 134-140.
52. Douglas, B., McDaniel, D., ja Alexander, J., Chemistry and periodic trends among metals. Teoksessa *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1994, ss. 705-759.
53. Hartmann, M., Clark, T. ja van Eldik, R., Theoretical study of the water exchange reaction on divalent zinc ion using density functional theory, *J. Mol. Model.* **2** (1996) 354-357.
54. Motamedi, F., Vitrification and water induced crystallization of zinc(II)dodecylbenzene sulphonate, *Liquid Crystals* **22** (1997) 749-751.
55. Valkama, S., Hartikainen, J., Torkkeli, M., Ruokolainen, J., Serinmaa, R., ten Brinke, G. ja Ikkala, O., Self-organized nanoscale structures of comb-shaped subramolecules: coordination between Zn^{2+} and amides in polypeptides and polyamides, *Chem. Mater.* (lähetetty evaluoitavaksi) (2000)

56. Hartikainen, J., Lahtinen, M., Torkkeli, M., Serinmaa, R., Valkonen, J., Rissanen, K. ja Ikkala, O., Comb-shaped supramolecules based on protonated polyaniline and their self-organization into nanoscale structures: polyaniline sulphonates/zinc sulphonates, *Macromolecules (painossa)* (2002).
57. Valkama, S., *Self-organised nanostructures based on polyamides and polypeptides*, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan osasto, Espoo 2000, 77 s.
58. Lehn, J.-M., Self-Processes - Programmed Supramolecular Systems. Teoksessa *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995, ss. 148-198.
59. Sherrington, D. C. ja Taskinen, K. A., Self-assembly in synthetic macromolecular systems via multiple hydrogen bonding interactions, *Chem. Soc. Rev.* **30** (2001) 83-93.
60. Dinolfo, P. H. ja Hupp, J. T., Supramolecular Coordination Chemistry and Functional Microporous Molecular Materials, *Chem. Mater.* **13** (2001) 3113-3125.
61. Ikkala, O. ja ten Brinke, G., Self-organized supramolecular polymer structures to control electrical conductivity, *Handb. Adv. Electron. Photonic Mater. Devices* **8** (2001) 185-205.
62. Ruokolainen, J., Tanner J., Torkkeli, M., Serinmaa, R., ten Brinke, G. ja Ikkala, O., Poly(4-vinyl pyridine)/Zinc Dodecyl Benzene Sulfonate Mesomorphic State Due to Coordination Complexation, *Macromolecules* **28** (1995) 7779-7784.
63. Ruokolainen, J., ten Brinke, G., ja Ikkala, O., Supramolecular Polymeric Materials with Hierarchical Structure-Whitin-Structure Morphologies, *Adv. Mater.* **11** (1999) 777-780.
64. Ruokolainen, J., Mäkinen, R., Torkkeli, M., Mäkelä, T., Serinmaa, R., ten Brinke, G. ja Ikkala, O., Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scale, *Science* **280** (1998) 557-560.
65. Jenekhe, S. A. ja Chen, X. L., Self-Assembly of Ordered Microporous Materials from Rod-Coil Block Copolymers, *Science* **283** (1999) 372-375.

66. Martin, C. R., Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials, *Chem. Mater.* **8** (1996) 1739-1746.
67. Thurn-Albercht, T., Schotter, J., Kästle, G. A., Emley, N., Shibauchi, T., Krusin-Elbaum, L., Guarini, K., Black, C. T., Tuominen, M. T. ja Russell T. P., Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates, *Science* **290** (2000) 2126-2129.
68. Martin, C. R., Nishizawa, M., Jirage, K., Kang, M. ja Lee, S. B., Controlling Ion-Transport Selectivity in Gold Nanotubule Membranes, *Adv. Mater.* **13** (2001) 1351-1362.
69. Martin, C. R., Nishizawa, M., Jirage, K. ja Kang, M., Investigation of the Transport Properties of Gold Nanotube Membranes, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1925-1934.
70. Beginn, U., Self-Organization of Liquid Crystalline 3,4,5-Tris[(11-methacryloyl-undecyl-1-oxy)-4-benzyloxy]Benzoates in Low-Shrinkage Methacrylate Mixtures, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **38** (2000) 631-640.
71. Beginn, U., Zipp, G. ja Möller, M., Membranes Containing Oriented Supramolecular Transport Channels, *Adv. Mater.* **12** (2000) 513-516.
72. Tiller, J. C., Liao C.-J., Lewis, K. ja Klibanov, A. M., Designing surfaces that kill bacteria on contact, *PNAS*. **98** (2001) 5981-5985.
73. Jokela, R., *Kem-4.141 Orgaaninen instrumentaalianalyysi*, Luentomoniste K-00, Teknillinen korkeakoulu, Kemian tekniikan osasto, Espoo 2000, ss. 3-21.
74. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. ja Morrill, T. C., Infrared Spectrometry. Teoksessa *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1991, ss. 91-164.
75. Hase T., UV, IR, NMR and MS Tables for Organic Spectrometry, 5. painos, Otatieto, Espoo 1992, 78 s.
76. Elschenbroich, C. ja Salzer, A., σ -Donor/ π -Acceptor Ligands. Teoksessa *Organometallics: A Concise Introduction*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989, ss. 206-251.

77. Bedell, B. L., Goldfarb, L., Mysak, E. R. ja Samet, C., Matrix Isolation Infrared and ab Initio Study of the 1:1 Complexes of Bromocyclopropane with NH_3 and $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: Evidence for a Novel C-H...N Hydrogen Bond, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4572-4579.
78. Torkkeli, M., *Saxs Studies on Ionomers and Polymer-Amphiphile Complexes*, Väitöskirja: FT, Helsingin yliopisto, Fysiikan laitos, Helsinki 2001, 62 s.
79. Baltá-Calleja, F. J. ja Vonk, C. G., Experimental Techniques. Teoksessa *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989, ss. 33-86.
80. Ruokolainen, J., *Tfy-44.162 Polymeeri fysiikka II: Polymeerien Elektronimikroskopia*, Luentomoniste K-98, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto, Helsinki 1998, s. 280.
81. Jokela, K., *Lämpötilan vaikutus protonijohtavien polymeerikalvojen rakenteeseen*, Pro gradu-tutkielma, Helsingin yliopisto, Fysiikan laitos, Helsinki 1998, 119 s.
82. Baltá-Calleja, F. J. ja Vonk, C. G., The Small-angle X-ray Scattering of Polymers. Teoksessa *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1989, ss. 241-307.
83. Williams, D. B. ja Carter, C. B., The Transmission Electron Microscope. Teoksessa *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York 1996, ss. 3-16.
84. Gedde, U. W., Microscopy of Polymers. Teoksessa *Polymer Physics*, Chapman & Hall, Lontoo 1995, ss. 239-258.
85. Campbell, D. ja White, J. R., Transmission electron microscopy and diffraction. Teoksessa *Polymer Characterization Physical techniques*, Chapman and Hall Ltd, Lontoo 1989, ss. 191-238.
86. Williams, D. B. ja Carter, C. B., The Instrument. Teoksessa *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York 1996, ss. 133-154.
87. Hargreaves, A., The Crystal Structure of Zinc p-toluene Sulphonate Hexahydrate, *Acta Cryst.* **10** (1957) 191.

88. Peiffer, P. D., Duvdevani, I. ja Agarwal, P. K., Transition Metal Coordination for Complexing Polymer Blends, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **24** (1986) 581.
89. Belfiore, L. A., Pires, A. T. N., Wang, Y., Graham, H. ja Ueda, E., Transition-Metal Coordination in Polymer Blends And Model Systems, *Macromolecules* **25** (1992) 1441-1419.
90. Pires, A. T. N., Cheng, C. ja Belfiore, L. A., Transition-metal complexation in polymer blends and model systems, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **61** (1989) 466-470.
91. Ikkala, O., *Suullinen tiedonanto POTRAn kokouksessa*, Teknillinen korkeakoulu, Teknillisen fysiikan ja matematiikan osasto, Espoo 21.1.2002.
92. Valkama, S., Ruotsalainen, T., Kosonen, H., Ruokolainen, J., Torkkeli, M., Serinmaa, R., ten Brinke, G. ja Ikkala, O., Structural Hierarchy in Block Copolymers Coordinated to Amphiphiles and Nanoporous Materials Upon Cleaving Thereof, *Macromolecules (lähetetty julkaistavaksi)* (2002).

Lista liitteistä

I FTIR-spektrit ennen metanolikäsittelyä

II FTIR-spektrit metanolikäsittelyn jälkeen

III SAXS-kuvaajat ennen metanolikäsittelyä

IV SAXS-kuvaajat metanolikäsittelyn jälkeen

